



**José Nascimento
Nhanga**

Sensores de oxigénio para aplicação industrial



**José Nascimento
Nhangá**

Sensores de oxigénio para aplicação industrial

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais, realizado sob a orientação científica do Doutor Fernando Manuel Bico Marques, Professor Catedrático do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro.

Dedico este trabalho em primeiro lugar a Deus que iluminou o meu caminho durante esta caminhada, à minha família, por sua capacidade de suportar a minha ausência. À minha Mãe, por ser a arquiteta deste grande feito.

o júri

presidente

Prof. Doutor Jorge Ribeiro Frade
professor catedrático da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor João Carlos de Castro Abrantes
professor adjunto do Instituto Politécnico de Viana do Castelo

Prof. Doutor Fernando Manuel Bico Marques (Orientador)
professor catedrático da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Expresso o meu agradecimento:

Ao Professor Doutor Fernando Marques pelos ensinamentos, paciência, disponibilidade, dedicação, incentivos e pelo desafio em me ter aceite como seu tutorando.

À Mestre Inês Rondão, pela disponibilidade e apoio prestado durante toda a parte prática da tese.

Aos colegas e amigos pela ajuda.

palavras-chave

Zircónia parcialmente estabilizada; sensores de oxigénio; espectroscopia de impedância; difração de raios-X; microscopia eletrónica de varrimento.

resumo

O trabalho apresentado nesta dissertação consiste no estudo de uma família de eletrólitos sólidos cerâmicos à base de óxido de zircónio dopado com óxido de magnésio, normalmente identificados como Mg-PSZ (zircónia parcialmente estabilizada com magnésia), usados nomeadamente no fabrico de sensores de oxigénio para metais fundidos.

Preparou-se um conjunto de eletrólitos por processamento mecânico (moagem) e térmico (sinterização), variando a composição em magnésia e a velocidade de arrefecimento desde a temperatura de sinterização. Estes dois parâmetros são essenciais em termos de composição em fases e microestrutura das Mg-PSZ, determinando o comportamento destes materiais.

A caracterização estrutural e microestrutural foi feita por meio da difração de raios-X (amostras densas e pós) e microscopia eletrónica de varrimento, tendo em vista a determinação das percentagens relativas das fases cúbica, tetragonal e monoclinica, bem como da sua localização em termos microestruturais. O comportamento térmico foi estudado por dilatométrie. As propriedades elétricas foram analisadas por espectroscopia de impedância em ar até cerca de 800 °C. De uma forma geral os resultados obtidos a partir de diversas concentrações de dopante (6-8 mol% MgO), diferentes velocidades de arrefecimento (1, 2 e 4 °C.min⁻¹) e igual condição de patamar de sinterização (1700 °C, 3 horas), mostraram um aumento da condutividade para as amostras com predomínio das fases estáveis de alta temperatura (tetragonal e cúbica). De todas as composições estudadas a 8 Mg-PSZ com elevada velocidade de arrefecimento é a que apresenta maior condutividade iónica. Do mesmo modo, o melhor comportamento térmico parece ser conseguido em amostras com a fase monoclinica finamente dispersa no seio da fase cúbica, envolvendo mais baixas concentrações de dopante e/ou menor velocidade de arrefecimento. Atendendo à importância destes dois aspetos, a solução ideal deve corresponder a um compromisso entre estas duas situações. Os resultados obtidos abrem caminho para estudos mais profundos visando aplicações em sensores para metal fundido.

keywords

Partially stabilized zirconia; oxygen sensors; impedance spectroscopy; X-ray diffraction; Scanning electron microscopy.

abstract

The work presented in this dissertation is a study of a family of solid ceramic electrolytes based on zirconium oxide doped with magnesium oxide, usually identified as Mg-PSZ (zirconia partially stabilized with magnesia), used in the manufacture of oxygen sensors for molten metals.

A set of electrolytes was prepared by mechanical (milling) and thermal (sintering) processing, varying the composition in magnesia and the cooling rate from the sintering temperature. These two parameters are essential in terms of phase composition and microstructure of Mg-PSZ, determining the behaviour of these materials.

The structural and microstructural characterization was done by means of X-ray diffraction (dense samples and powders) and scanning electron microscopy, in order to determine the relative percentages of the cubic, tetragonal and monoclinic phases, as well as their location in terms microstructures. The thermal behaviour was studied by dilatometry. The electrical properties were analysed by impedance spectroscopy in air up to about 800 °C.

In general, the results obtained from various concentrations of dopant (6-8 mol% MgO), different cooling rates (1, 2 and 4 °Cmin⁻¹) and the same sintering step condition (1700 °C, 3 hours) showed an increased conductivity for samples with predominance of high temperature stable phases (tetragonal and cubic). 8 Mg-PSZ with high cooling rate is the one with the highest ionic conductivity amongst all the compositions studied. Likewise, the best thermal behaviour appears to be achieved in samples with the monoclinic phase finely dispersed within the cubic phase, involving lower dopant concentrations and/or lower cooling rates. Given the importance of these two aspects, the ideal solution must correspond to a compromise between these two situations. The obtained results open the way for deeper studies aiming at applications in sensors for molten metals.

Índice

Índice de Figuras	ii
Índice de Tabelas	vii
Lista de Símbolos	viii
Lista de Abreviaturas	x
Preâmbulo	xi
I Introdução	1
1.1. Óxido de zircónio e sistema $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$	1
1.2. Aplicações dos eletrólitos sólidos à base de óxido de zircónio	3
1.3. Sensores de oxigénio	4
1.4. Sensores de oxigénio na indústria de fundição	7
1.5. Mecanismo de tenacificação na zircónia	9
1.6. Conclusão	10
II Procedimento experimental	11
2.1. Reagentes	11
2.2. Preparação dos materiais	11
2.2.1. Moagem	11
2.2.2. Prensagem	12
2.2.3. Sinterização	12
2.3. Caracterização	12
2.3.1. Densidade	12
2.3.2. Dilatometria	13
2.3.3. Dureza	14
2.3.4. Difração de Raios-X (DRX)	15
2.3.5. Microscopia eletrónica de varrimento (MEV)	16
2.3.6. Caracterização elétrica por espectroscopia de impedância (EI)	17
2.3.6.1. Fundamentos da técnica	17
2.3.6.2. Interpretação dos espectros de impedância	20
2.3.6.3. Dispositivos e metodologia experimental	20
III Resultados e discussão	23
3.1. Caracterização estrutural	23
3.2. Caracterização microestrutural	27
3.3. Dilatometria	35
3.4. Dureza	37
3.5. Caracterização elétrica por espectroscopia de impedância (EI)	39
IV Conclusão	45
V Bibliografia	45
VI Anexos	48

Índice de Figuras

Figura I.1: Fases cristalinas da zircónia pura (os círculos azuis representam os iões de O, e os círculos verdes os iões de Zr.	1
Figura I.2: Variação volúmica de uma célula unitária de zircónia durante o aquecimento/arrefecimento.	2
Figura I.3: Vista parcial do diagrama de fases ZrO_2 -MgO. A zona sombreada identifica a gama de composições e de temperaturas usuais no fabrico de sensores para metais fundidos.	3
Figura I.4: Representação esquemática de um sensor de oxigénio para metais fundidos (lado esquerdo) e configuração real de um sensor comercial (lado direito).	5
Figura I.5: Respostas típicas de sensores após imersão em aço fundido.	7
Figura I.6: Resultados obtidos para o comportamento dilatométrico de amostras de Mg-PSZ sujeitas a tratamentos térmicos a 1300 °C após sinterização: a - sem tratamento; b - tratada durante 1 h; c - tratada durante 1,5 h; c - tratada durante 2,5 h.	8
Figura I.7: Esquema de mecanismo de tenacificação da zircónia por transformação de fase. (a) uma fenda antes da propagação; (b) inibição do avanço da fenda devido a transformação de fase.	10
Figura II.1: Dilatómetro horizontal que trabalha em ar.	13
Figura II.2: Análise dilatométrica das amostras 6, 6,5 e 7 Mg-PSZ obtidas com arrefecimento de 1 °C.min ⁻¹ .	14
Figura II.3: Representação esquemática de um indentador de Vickers e da marca a analisar, incluindo os comprimentos (d_1 e d_2) das diagonais da indentação.	15
Figura II.4: (a) DRX do pó das diferentes amostras (6; 6,5 e 7 Mg-PSZ) após arrefecimento de 1 °C.min ⁻¹ ; (b) DRX das diferentes amostras densas (6; 6,5 e 7 Mg-PSZ) após arrefecimento de 1 °C.min ⁻¹ .	16
Figura II.5: (a) Microestruturas sob grande ampliação (5000 x) da amostra de 6 Mg-PSZ obtida com a velocidade de arrefecimento de 2 °C.min ⁻¹ ; (b) mapa global de distribuição de números atómicos obtido por EDS numa amostra 6 Mg-PSZ obtida a 2 °C.min ⁻¹ .	17
Figura II.6: Circuito equivalente típico de um material cerâmico policristalino (R_g – resistência do interior do grão; R_{fg} – resistência da fronteira de grão; R_{el} – resistência de polarização de elétrodo; C_g – capacidade do interior de grão; C_{fg} – capacidade da fronteira de grão; C_{el} – capacidade do elétrodo).	18
Figura II.7: Representação esquemática da impedância de um circuito RC em paralelo, num diagrama de Nyquist.	19
Figura II.8: Representação esquemática da impedância de uma associação em série de três circuitos $R C$, num diagrama de Nyquist.	20
Figura II.9: Espectros de impedância em ar obtidos para a amostra 6,5 Mg-PSZ com arrefecimentos de 2 e 4 °C.min ⁻¹ . (a) a 500 °C; (b) a 800 °C.	21

Figura II.10: Esquema da montagem experimental utilizada para realização das medidas de impedância: a - fios de ouro; b - suporte de alumina; c - amostra; d - porta-amostras de alumina; e - forno tubular; f - porta-amostras de alumina; g - suporte de alumina; h - analisador de impedância.	21
Figura III.1: DRX do pó das diferentes amostras arrefecidas a 1 °C.min ⁻¹ (a) 6 Mg-PSZ, (b) 6,5 Mg-PSZ e (c) 7 Mg-PSZ.	23
Figura III.2: DRX das diferentes amostras (densas) após arrefecimento de 1 °C.min ⁻¹ (a) 6 Mg-PSZ, 6,5 Mg-PSZ e (c) 7 Mg-PSZ.	24
Figura III.3: DRX do pó das diferentes amostras arrefecidas a 2 °C.min ⁻¹ (a) 6 Mg-PSZ; (b) 6,5 Mg-PSZ; (c) 7 Mg-PSZ; (d) 7,5 Mg-PSZ e (e) 8 Mg-PSZ.	25
Figura III.4: DRX das diferentes amostras (densas) após arrefecimento de 2 °C.min ⁻¹ – 2 °C.min ⁻¹ (a) 6 Mg-PSZ; (b) 6,5 Mg-PSZ; (c) 7 Mg-PSZ; (d) 7,5 Mg-PSZ e (e) 8 Mg-PSZ.	25
Figura III.5: DRX do pó das diferentes amostras arrefecidas a 4 °C.min ⁻¹ – (a) 6 Mg-PSZ; (b) 6,5 Mg-PSZ e (c) 7 Mg-PSZ.	26
Figura III.6: DRX das diferentes amostras (densas) após arrefecimento de 4 °C.min ⁻¹ (a) 6 Mg-PSZ; (b) 6,5 Mg-PSZ e (c) 7 Mg-PSZ.	26
Figura III.7: Microestruturas sob várias ampliações (1000 e 5000 x) das amostras 7 Mg-PSZ obtidas com diferentes velocidades de arrefecimento: a e b – 1 °C.min ⁻¹ .	28
Figura III.7 (cont.): Microestruturas sob várias ampliações (1000 e 5000 x) das amostras 7 Mg-PSZ obtidas com diferentes velocidades de arrefecimento: c e d – 2 °C.min ⁻¹ ; e e f – 4 °C.min ⁻¹ .	29
Figura III.8: Resultados das análises por EDS ao longo de uma linha em amostras de 7 Mg-PSZ obtidas com arrefecimento: (a) 1 °C.min ⁻¹ .	29
Figura III.8 (cont.): Resultados das análises por EDS ao longo de uma linha em amostras de 7 Mg-PSZ obtidas com arrefecimento: (b) 2 °C.min ⁻¹ ; (c) 4 °C.min ⁻¹ .	30
Figura III.9: Resultados das análises por EDS em amostras 7 Mg-PSZ obtidas a 1 °C.min ⁻¹ : a – mapa global de distribuição de números atômicos; b-d – mapas específicos de distribuição de Zr, Mg e Hf, respetivamente.	31
Figura III.10: Microestruturas sob várias ampliações (1000 e 5000x) das amostras de Mg-PSZ obtidas com arrefecimento de 2 °C.min ⁻¹ : (a e b) 6 Mg-PSZ; (c e d) 6,5 Mg-PSZ; (e e f) 7,5 Mg-PSZ.	32
Figura III.10 (cont.): Microestruturas sob várias ampliações (1000 e 5000x) das amostras de Mg-PSZ obtidas com arrefecimento de 2 °C.min ⁻¹ : (g e h) 8 Mg-PSZ.	33
Figura III.11: Resultados das análises por EDS em amostras 6 Mg-PSZ (a-d) obtidas a 2 °C.min ⁻¹ : (a) – mapa global de distribuição de números atômicos; (b-d) mapas específicos de distribuição de Zr, Mg e Hf.	33
Figura III.11 (cont.): Resultados das análises por EDS em amostras 8 Mg-PSZ (e-h) obtidas a 2 °C.min ⁻¹ : (e) – mapa global de distribuição de números atômicos; (f-h) mapas específicos de distribuição de Zr, Mg e Hf.	34
Figura III.12: Análise dilatométrica das amostras obtidas com diferentes velocidades de arrefecimento 1 °C.min ⁻¹ .	36

Figura III.13: Análise dilatométrica das amostras obtidas com diferentes velocidades de arrefecimento $2\text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$.	36
Figura III.14: Análise dilatométrica das amostras obtidas com diferentes velocidades de arrefecimento $4\text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$.	37
Figura III.15: Média das micro (HV) das amostras 6; 6,5 e 7 Mg-PSZ arrefecidas a: ($1\text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$; $2\text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$ e $4\text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$).	37
Figura III.16: Desvio padrão da micro (HV) das amostras 6; 6,5 e 7 Mg-PSZ arrefecidas a: ($1\text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$; $2\text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$; $4\text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$).	38
Figura III.17: Espetros de impedância em ar obtidos para as diferentes amostras com arrefecimentos de $2\text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$: (a) a $525\text{ }^{\circ}\text{C}$; (b) a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$.	40
Figura III.18: Espetros de impedância em ar obtidos para as diferentes amostras com arrefecimentos de $4\text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$: (a) a $525\text{ }^{\circ}\text{C}$; (b) a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$.	41
Figura III.19: Espetros de impedância (corrigidos para as dimensões das amostras) em ar obtidos para os diferentes arrefecimentos da amostra de 6,5 Mg-PSZ: (a) a $525\text{ }^{\circ}\text{C}$; (b) a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$.	42
Figura III.20: Representação tipo Arrhenius da condutividade total de amostras com o mesmo teor de magnésio, mas diferentes velocidades de arrefecimento.	43
Figura III.21: Representação tipo Arrhenius da condutividade total de amostras com diferentes teores de magnésio e uma mesma velocidade de arrefecimento.	43
Figura III.22: Representação tipo Arrhenius da condutividade total de amostras com diferentes teores de magnésio e uma mesma velocidade de arrefecimento.	44
Figura A.1: Resultados das análises por EDS ao longo de uma linha em amostras (a) 6; (b) 6,5 Mg-PSZ obtidas com arrefecimento de $2\text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$.	48
Figura A.1 (cont.): Resultados das análises por EDS ao longo de uma linha em amostras (c) 7,5 e (d) 8 Mg-PSZ obtidas com arrefecimento de $2\text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$.	49
Figura A.2: Resultados das análises por EDS em amostras 6,5 Mg-PSZ obtidas a $2\text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$: (a) mapa global de distribuição de números atômicos; (b-d) mapas específicos de distribuição de Zr, Mg e Hf, respetivamente.	50
Figura A.3: Resultados das análises por EDS em amostras 7,5 Mg-PSZ obtidas a $2\text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$: (a) mapa global de distribuição de números atômicos; (b-d) mapas específicos de distribuição de Zr, Mg e Hf, respetivamente.	51
Figura A.4: Desvio padrão da micro-dureza (HV) das amostras 6, 6,5 e 7 Mg-PSZ arrefecidas a $1\text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$, $2\text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$ e $4\text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$.	52
Figura A.5: Desvio padrão da micro-dureza (HV) das amostras arrefecidas a $2\text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$.	52

Lista de tabelas

Tabela I.1: Efeito das condições de tratamento sobre o comportamento sob choque térmico de tubos de Mg-PSZ.	9
Tabela II.1: Lista de materiais utilizados, grau de pureza e fornecedor.	11
Tabela II.2: Acrónimos e composições dos materiais estudados.	12
Tabela III.1: Composições molares, perfis de arrefecimento e composições em fases das amostras (pastilhas) sinterizadas.	27
Tabela III.2: Composições molares, perfis de arrefecimento e composições em fases das amostras (pós) sinterizadas.	27
Tabela III.3: Composições, perfis de arrefecimento e densificações das amostras.	28
Tabela III.4: Resultados das análises feitas por EDS das amostras 7 Mg-PSZ obtidas com diferentes velocidades de arrefecimento, incidindo sobre aglomerados de pequenos grãos ou sobre grãos de maiores dimensões.	31
Tabela III.5: Resultados das análises feitas por EDS das amostras de Mg-PSZ obtidas com uma mesma velocidade de arrefecimento, incidindo sobre aglomerados de pequenos grãos ou sobre grãos de maiores dimensões.	35
Tabela III.6: Valores médios da micro (HV) para diferentes amostras obtida a diferentes velocidades de arrefecimento.	38
Tabela III.7: Valores médios da micro (HV) para amostra diferentes obtidas a mesma velocidade de arrefecimento (2 °C.min ⁻¹).	39
Tabela III.8: Composições molares, perfis de arrefecimento e parâmetros de regressão obtidos a partir dos gráficos tipo-Arrhenius da condutividade	44

Lista de Símbolos

C: capacidade/condensador

d: comprimento médio das diagonais da marca de indentação

E_a: energia de ativação

e: espessura

F: constante de Faraday ($9,648 \times 10^4 \text{ C.mol}^{-1}$)

F: força aplicada em Kgf

I: intensidade da corrente

I_o: amplitude de corrente alterna

pO₂: pressão parcial do oxigênio

R: constante universal dos gases perfeitos ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

R: resistência

T: temperatura em graus Kelvin

t: tempo

t_i: número de transporte iônico

V: tensão

V_o: amplitude de tensão alterna

z: número de cargas envolvidas no processo de eletrodo (por mole de oxigênio)

Z: impedância

Z': parte real da impedância

Z'': parte imaginária da impedância

Símbolos gregos

σ : condutividade elétrica

σ_i : condutividade iônica

σ_t : condutividade total

σ_o : factor pré-exponencial da condutividade elétrica

ρ : densidade

ω : frequência angular

θ : ângulo de incidência (raios-X)

λ : comprimento de onda (raios-X)

ϕ : desfasamento entre corrente e tensão na espectroscopia de impedância

Lista de Abreviaturas

C_g : capacidade do interior do grão

C_{fg} : capacidade da fronteira de grão

C_{el} : capacidade do eletrodo

DRX: difração de raios-X

fg: fronteira de grão

g: grão

EI: espectroscopia de impedância

Mg-PSZ: Zircônia Parcialmente Estabilizada com Magnésia, do inglês “Magnesium-doped Partially Stabilized Zirconia”

MEV: microscopia eletrônica de varrimento

PSZ: Zircônia Parcialmente Estabilizada, do inglês “Partially Stabilized Zirconia”

rpm: rotações por minuto

RC: circuito elétrico elementar incluindo uma resistência R e um condensador C em paralelo.

R_{el} : resistência de polarização do eletrodo

R_g : resistência do interior do grão

R_{fg} : resistência da fronteira do grão

Preâmbulo

O desenvolvimento de eletrólitos sólidos à base de materiais como o óxido de zircónio tem suscitado interesse devido à sua elevada condutividade iónica em amplas gamas de temperatura e pressão parcial de oxigénio. De entre as aplicações mais importantes destes materiais temos a destacar os sensores de oxigénio para metal fundido. Para esta aplicação o eletrólito sólido deve cumprir com uma série de requisitos, como alta densificação (> 92% da teórica de forma a impedir a passagem de gases pelo interior do eletrólito), condutividade puramente iónica e grande resistência ao choque térmico. Estas propriedades estão fortemente dependentes da composição em fases e microestrutura, ambas condicionadas pela composição química e percurso térmico.

Tendo em vista esta aplicação e o conhecimento existente sobre candidatos mais promissores para esta função (óxido de zircónio como material de base e óxido de magnésio como dopante), os materiais ensaiados neste trabalho foram preparados com base num método de processamento cerâmico, a partir dos óxidos precursores, usando principalmente diferentes composições e perfis de sinterização (arrefecimento). No sentido de oferecer uma visão global do problema em estudo, dos ensaios realizados e dos resultados obtidos, o presente trabalho encontra-se dividido em quatro partes principais:

No primeiro capítulo, procede-se a uma revisão geral de conhecimentos sobre a zircónia, em particular sobre a zircónia parcialmente estabilizada com magnésia, incluindo as principais fases (cúbica, tetragonal e monoclinica) e estabilidade relativa, com base no diagrama de fases deste sistema. Referem-se ainda diversos aspetos relacionados com o comportamento invulgar dos materiais estudados, nomeadamente em termos térmicos, mecânicos e eletroquímicos. Apresenta-se também de forma sumária o conjunto de requisitos impostos para o seu funcionamento enquanto sensor em metal fundido.

No segundo capítulo procede-se a uma apresentação dos materiais e principais técnicas experimentais utilizadas ao longo deste trabalho. A percentagem do óxido estabilizante (de 6-8 mol% MgO) foi escolhida com base na informação disponível na literatura e diagrama de fases, tendo em vista os objetivos a atingir. Relativamente ao processamento, envolveu a mistura (num moinho de alta energia), prensagem uniaxial e isostática, e sinterização a 1700 °C com patamar de 3 horas. Por fim, selecionou-se um grupo limitado de composições que foi sujeito a diferentes velocidades de arrefecimento (1, 2 e 4 °C.min⁻¹) no sentido de manipular a composição em fases e microestrutura. Para caracterização dos materiais usou-se a difração de raios-X, a microscopia eletrónica de varrimento, a dilatometria e a micro-dureza Vickers. Por fim recorreu-se à espectroscopia de impedância para análise do comportamento elétrico.

No terceiro capítulo, apresentam-se os resultados obtidos e a respectiva discussão. Na sequência das técnicas experimentais usadas é apresentada informação sobre a composição de fases, microestrutura, expansão térmica, dureza e condutividade total. Atendendo ao grande volume de amostras envolvidas, algumas destas análises incidiram somente sobre um conjunto limitado de casos (composição/velocidade de arrefecimento).

No quarto e último capítulo, resumem-se as conclusões deste trabalho e apontam-se algumas hipóteses de trabalho futuro. Uma lista com a principal bibliografia usada complementa este conjunto de capítulos.

Foi colocada em anexo informação experimental disponível, mas com diminuta novidade em relação ao apresentado no corpo principal da tese.

I. Introdução

O trabalho realizado envolveu o estudo de uma família de materiais usados no fabrico de sensores para a medição da concentração de oxigénio em metais fundidos, nomeadamente o aço. O material de eleição para os dispositivos comerciais é um cerâmico à base de óxido de zircónio. Assim, ao longo desta breve revisão de conhecimentos ir-se-á proceder a uma análise das características deste cerâmico, das principais propriedades a ter em consideração para a finalidade em vista, e ainda das principais características dos sensores e sua relação com as propriedades deste material.

1.1. Óxido de zircónio e sistema $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$

O óxido de zircónio, de fórmula química ZrO_2 , comumente conhecido como zircónia, tem diversas aplicações tecnológicas em refratários, cerâmicos estruturais, biomateriais, sensores de oxigénio e pilhas de combustível, devido às suas excelentes propriedades químicas, mecânicas, elétricas e térmicas. Estas aplicações vão desde a temperatura ambiente (por exemplo, em coroas dentárias) até temperaturas superiores a $1500\text{ }^\circ\text{C}$ (em sensores para metais fundidos) [1].

A zircónia pura apresenta geralmente três formas estruturais diferentes durante o aquecimento até à sua temperatura de fusão (figura I.1). Nas condições normais de temperatura e pressão apresenta a estrutura monoclinica (m- ZrO_2), com o ião Zr^{4+} envolvido por sete aniões, ou seja, com coordenação 7. À medida que a temperatura aumenta, e próximo dos $1240\text{ }^\circ\text{C}$, a zircónia monoclinica transforma-se em zircónia tetragonal com uma estrutura tipo fluorite distorcida (t- ZrO_2). Aqui o Zr^{4+} encontra-se envolvido por oito aniões, mas com duas distâncias diferentes entre aniões e catiões, $\text{Zr}^{4+}\text{-O}^{2-}$. Por último, à temperatura de $2370\text{ }^\circ\text{C}$ dá-se a transformação em zircónia cúbica com estrutura tipo fluorite (F- ZrO_2), com o ião Zr^{4+} envolvido por oito aniões [2]. É importante frisar que estas transformações de fase são reversíveis durante o processo de arrefecimento.

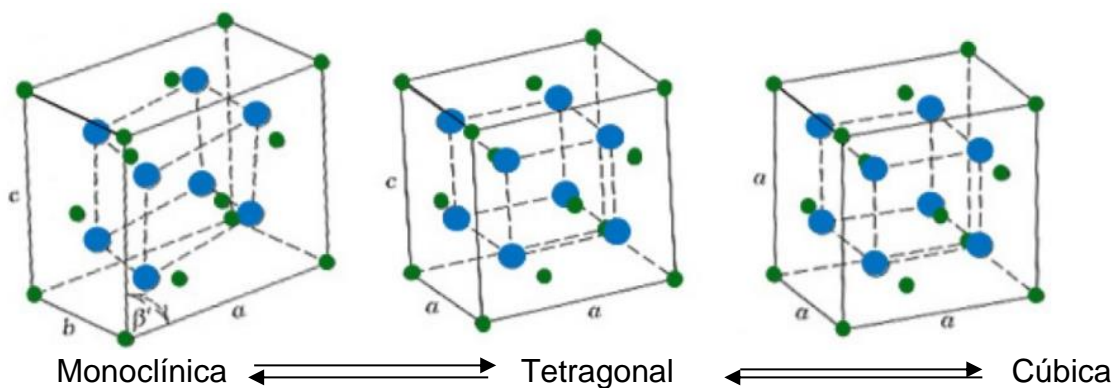


Figura I.1: Fases cristalinas da zircónia pura (os círculos azuis representam os iões de O, e os círculos verdes os iões de Zr) [3].

Com o objetivo de evitar a enorme variação de volume verificada na transformação de fases monoclinica↔tetragonal (figura I.2), os cerâmicos baseados em zircónia podem ser parcial ou totalmente estabilizados pela incorporação de catiões de valências inferiores à do Zr^{4+} , como é o caso dos catiões alcalino-terrosos (por exemplo o Mg^{2+} e Ca^{2+}) ou os catiões de terras raras (como o Y^{3+} , Gd^{3+} e Nd^{3+}), de modo a formar soluções sólidas substitucionais. Por estabilização total entende-se a criação de condições que permitem a conservação da fase cúbica até à temperatura ambiente. São igualmente possíveis outras soluções envolvendo a coexistência das fases tetragonal e cúbica, vulgarmente designadas de estabilização parcial, em que estas fases se encontram normalmente numa condição metaestável à temperatura ambiente [4].

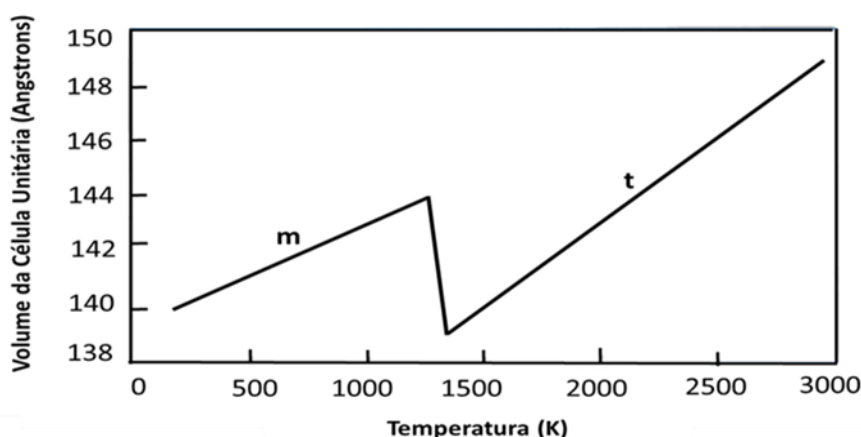


Figura I.2: Variação volúmica de uma célula unitária de zircónia durante o aquecimento/arrefecimento [4].

O óxido mais utilizado para estabilização parcial ou total da zircónia é o óxido de ítrio, Y_2O_3 , por conferir um efeito benéfico considerável nas suas propriedades elétricas e mecânicas, em comparação com a zircónia pura. Contudo, o presente trabalho visa fazer um estudo da estabilização parcial da zircónia com o MgO . Trata-se da solução mais frequente no fabrico dos sensores de oxigénio para metais fundidos. O diagrama de fases (figura I.3) mostra claramente o efeito da adição de MgO sobre as gamas de estabilidade das três formas estruturais da zircónia [5].

Para temperaturas elevadas ($>1750\text{ }^{\circ}C$), quando a dopagem é feita com concentrações acima de 8% (molar) obtém-se a zircónia cúbica. Com menos de 1-2% obtém-se a zircónia tetragonal. Nenhuma destas fases é estável até à temperatura ambiente. Contudo, entre estes extremos obtém-se uma mistura de fases quase estável até à temperatura ambiente, conhecida como zircónia parcialmente estabilizada ou PSZ [4]. Na realidade conseguem-se “congelar” as fases estáveis de alta temperatura desde que o arrefecimento seja razoavelmente rápido e será nesta gama de composições que incidirá o presente trabalho.

O domínio dos processos de arrefecimento destes materiais desde a temperatura de sinterização até à temperatura ambiente é um elemento essencial na preservação das referidas fases, mas também em relação à sua distribuição em termos microestruturais, igualmente importante em termos de propriedades. Justifica-se deste modo a atenção

dada neste trabalho aos resultados obtidos com materiais sujeitos a diferentes velocidades de arrefecimento.

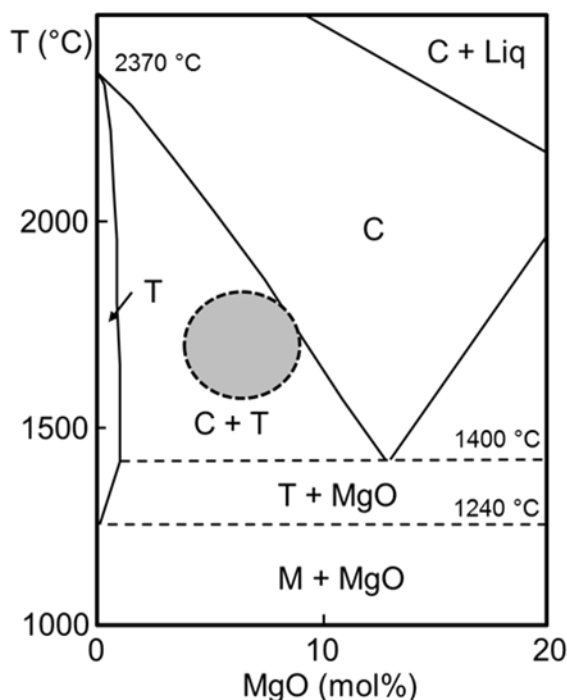


Figura 1.3: Vista parcial do diagrama de fases $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$. A zona sombreada identifica a gama de composições e de temperaturas usuais no fabrico de sensores para metais fundidos [5].

Com a estabilização da zircónia com dopantes di e trivalentes verifica-se ainda a formação de defeitos, isto é, ocorre a formação de lacunas aniónicas de modo a manter a neutralidade elétrica. As lacunas são responsáveis pela mobilidade dos iões oxigénio, e como consequência, na sua presença aumenta a condutividade iónica em relação ao ZrO_2 no seu estado puro [6]. Isto significa que a introdução de dopantes consegue atingir a dupla finalidade de alargar o domínio de estabilidade das fases de maior simetria e ao mesmo tempo promover grandes concentrações de defeitos iónicos que permitem que estes materiais se comportem como eletrólitos sólidos. Esta última realidade é igualmente importante para a aplicação em vista neste trabalho.

1.2. Aplicações dos eletrólitos sólidos à base de óxido de zircónio

A principal aplicação da zircónia cúbica é em eletrólitos sólidos utilizados em sensores de oxigénio, pilhas de combustível de óxido sólido (SOFC, de Solid Oxide Fuel Cells) e bombas eletroquímicas [7]. Os sensores de oxigénio são hoje usados em múltiplos processos envolvendo normalmente combustíveis fósseis, assunto que será detalhado mais adiante. As pilhas de combustível são dispositivos eletroquímicos que convertem a energia química numa reação em energia elétrica. Basicamente a estrutura física de uma pilha de combustível consiste numa camada de um eletrólito entre um ânodo e um cátodo poroso em cada um dos lados [8].

As bombas eletroquímicas são dispositivos menos vulgares, mas com nichos de aplicação interessantes nomeadamente em processos de enriquecimento de oxigénio

em correntes gasosas. Como referido, no presente estudo será dada ênfase especial à aplicação dos eletrólitos sólidos à base de óxido de zircónio em sensores de oxigénio para metais fundidos.

1.3. Sensores de oxigénio

Os sensores de oxigénio podem classificar-se em duas categorias em função do material utilizado:

- Sensores de eletrólitos sólidos, constituídos por condutores iónicos sólidos, em que o funcionamento se baseia em fenómenos eletroquímicos.
- Sensores semicondutores, constituídos por materiais semicondutores e cujo funcionamento tem por base fenómenos de transporte eletrónico dependentes de reações de superfície ou volúmicas com a atmosfera.

Existe uma ampla gama de sensores eletroquímicos de gases, baseados em materiais condutores iónicos. Os sensores de oxigénio usam-se no monitoramento de oxigénio em gases de exaustão de automóveis (o que permite controlar a razão ar/combustível minimizando a emissão de poluentes), ou ainda no monitoramento de oxigénio durante processos metalúrgicos permitindo um melhor controlo da qualidade de produtos [8].

Podemos distinguir dois tipos principais de sensores eletroquímicos: sensores potenciométricos e sensores amperimétricos. Em ambos os casos o princípio de funcionamento está de algum modo relacionado com a reação entre os defeitos no eletrólito sólido e o oxigénio no ambiente de medida. Os defeitos predominantes são as lacunas de oxigénio V_o^{\bullet} e este equilíbrio pode ser descrito pela reação:



onde os iões e os defeitos são representados usando a notação de Kroger-Vink.

Os sensores potenciométricos são pilhas galvânicas que permitem medidas rápidas e diretas de concentrações ou de atividades em gases, líquidos ou fundidos [8]. Apresentam como vantagens a sua portabilidade, facilidade de automação, possibilidade de miniaturização e baixo custo.

Nos sensores amperimétricos a deteção baseia-se na relação existente entre um corrente limite que atravessa o eletrólito e a concentração da espécie eletroativa. A corrente limite depende unicamente da difusão da espécie a detetar através de uma barreira de difusão que pode ser formada por uma camada porosa depositada no cátodo, ou por uma pequena cavidade com uma abertura de aproximadamente 30 μm de diâmetro envolvendo o cátodo [9].

Os sensores potenciométricos de oxigénio possuem dois elétrodos separados por um eletrólito sólido. Neste tipo de sensor a deteção baseia-se na leitura de uma força eletromotriz que corresponde à diferença de potencial elétrico gerado pela diferença de potencial químico de oxigénio existente entre as duas faces do sensor [10]. A força eletromotriz, E , é expressa pela equação de Nernst (equação I.2), sendo válida apenas para eletrólitos puros.

$$E = \left(\frac{RT}{zF} \right) \ln \left(\frac{p_{O2,1}}{p_{O2,2}} \right) \quad I.2$$

Nesta equação pO_2 é a pressão parcial de oxigénio nos meios 1 de (referência) e 2 (meio sob medida), R a constante dos gases perfeitos ($8,31451 \text{ J/mol.K}$), T a temperatura absoluta de operação, z o número de eletrões envolvidos na reação (para eletrólitos sólidos à base de zircónia, $z = 4$), e F a constante de Faraday ($96484,6 \text{ C.mol}^{-1}$) [10].

Eletrólito puro é aquele que por definição possui um número de transporte iónico t_i próximo de 1 (em termos usuais $>0,99$), sendo

$$t_i = \frac{\sigma_i}{\sigma_t} \quad 1.3$$

onde σ_i é a condutividade iónica e σ_t a condutividade total (iónica e eletrónica).

Os sensores potenciométricos possuem dois elétrodos, o de trabalho e o de referência, sendo que este último deve ser selado, dificultando assim a construção do sensor. Contudo, o funcionamento é relativamente simples, quando comparado com os sensores amperimétricos, já que envolve somente a medição de uma diferença de potencial elétrico.

A maioria dos sensores potenciométricos é constituída por um eletrólito sólido na forma de tubo fechado numa extremidade, onde interna e externamente são depositados elétrodos, originando uma superfície catalítica para a transformação de moléculas de oxigénio (O_2) em iões oxigénio (O^{2-}). Na figura 1.4 são apresentados um esquema e um exemplo de sensores comerciais para a medição da concentração de oxigénio no aço fundido.

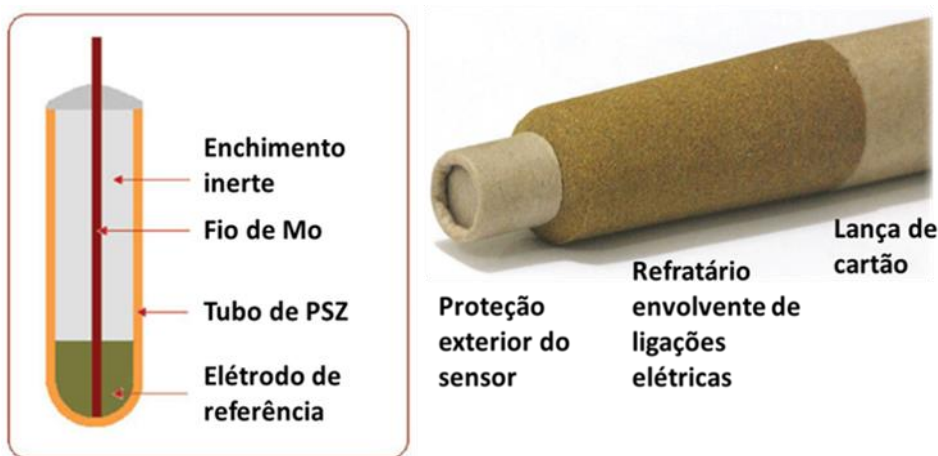


Figura 1.4: Representação esquemática de um sensor de oxigénio para metais fundidos (lado esquerdo) e configuração real de um sensor comercial (lado direito) [11].

Para que um sensor de oxigénio funcione é necessário assegurar o preenchimento de um conjunto de requisitos por parte dos constituintes. Em relação ao eletrólito sólido pretende-se:

- elevada densidade (maior que 92% da densidade teórica) para evitar a passagem de gases pelos poros, o que a verificar-se alteraria as concentrações de oxigénio junto dos dois elétrodos;
- alta condutividade iónica numa ampla faixa de temperatura e pressão parcial de oxigénio para evitar o transporte de eletrões através do eletrólito, o que originaria desvios à já referida lei de Nernst;
- resistência ao choque térmico, de modo a não formar fissuras, situação particularmente importante no caso de sensores descartáveis para processos de alta temperatura, já que o sensor é imerso em meios acima de 1000 °C em apenas alguns segundos;
- inércia química relativamente aos gases analisados e materiais envolventes, no sentido de preservar o comportamento elétrico e restantes propriedades do eletrólito;
- coeficiente de expansão térmica compatível com os outros materiais envolvidos, no sentido de evitar separação em relação aos elétrodos ou defeitos de selagem.

Relativamente aos elétrodos de referência:

- devem estar selados na célula eletroquímica para evitar a exposição com o gás sob investigação (a selagem a alta temperatura é um processo tecnológico complicado, devido à diferença do coeficiente de expansão térmica entre o selante e os restantes materiais bem como a possibilidade de reação química entre eles);
- devem ser quimicamente estáveis.

Finalmente, do eletrodo de medida pretende-se que:

- seja um bom condutor eletrónico;
- seja inerte em relação ao eletrólito sólido e ao meio sob investigação.

Nos casos em que se usa um eletrodo de referência com base numa mistura de um metal (M) e um óxido metálico (M_xO_y) assume-se que se encontra em equilíbrio uma reação do tipo



A pressão parcial de oxigénio de referência é calculada a partir da energia livre de formação do óxido (ΔG°), com base na relação:

$$\Delta G^\circ = RT \ln p\text{O}_2 \quad \text{I.5}$$

Os sensores podem ainda ser avaliados com base em três parâmetros que determinam a sua eficácia para uma dada aplicação:

- sensibilidade, que é a variação menor do valor da grandeza medida que o sensor pode detetar;
- seletividade, que é a capacidade de diferenciar espécies químicas;
- tempo de resposta, que é a medida do tempo mínimo decorrido para a mudança do sinal após exposição ao meio sob medida.

1.4. Sensores de oxigénio na indústria de fundição

Os sensores são utilizados numa vasta gama de indústrias, incluindo a fabricação de aço, tratamentos térmicos, fundição de metal, produção de vidro, cerâmica, celulose, papel, indústrias automóvel e aeroespacial. A monitorização e o controlo das emissões relacionadas com a combustão são processos de grande relevo em muitas destas indústrias. O grande desafio consiste em desenvolver sensores altamente sensíveis e seletivos com estabilidade em ambientes agressivos [10].

Atualmente o eletrólito sólido mais utilizado na indústria de fundição para a fabricação de sensores de oxigénio é o ZrO_2 com 7-9 mol% MgO . Esta gama de composições origina as chamadas zircónias parcialmente estabilizadas, vulgarmente designadas por PSZ (do inglês “partially stabilized zirconia”). Atendendo à diversidade de dopantes potencialmente envolvidos na formação deste tipo de materiais, explicita-se a presença de Mg designando estas composições por Mg-PSZ .

O uso de um eletrólito a muito alta temperatura trás consigo um inconveniente que é a presença de condutividade eletrónica quando submetido a meios que envolvam baixos teores de oxigénio [10]. Isto significa que a chamada lei de Nernst deixa de ser obedecida. Atendendo a que as condutividades iónica e eletrónica das fases monoclinica, tetragonal e cúbica são diferentes, sendo igualmente influente a concentração de dopante nas duas últimas, o processo de otimização de composição química da PSZ é de grande importância. Só ajustando a composição química e em fases da Mg-PSZ se consegue obter um material em que a condutividade iónica é muito superior à eletrónica mesmo em condições redutoras e a muito alta temperatura.

Ao inserir um sensor de oxigénio em aço fundido à temperatura de 1600 °C, pretende-se ainda um sinal estável durante 5-10 s (ver figura I.5), a partir do qual se possa calcular a concentração do oxigénio. Na prática o sensor sobreviverá no máximo somente alguns segundos, pelo que se trata de um dispositivo descartável.

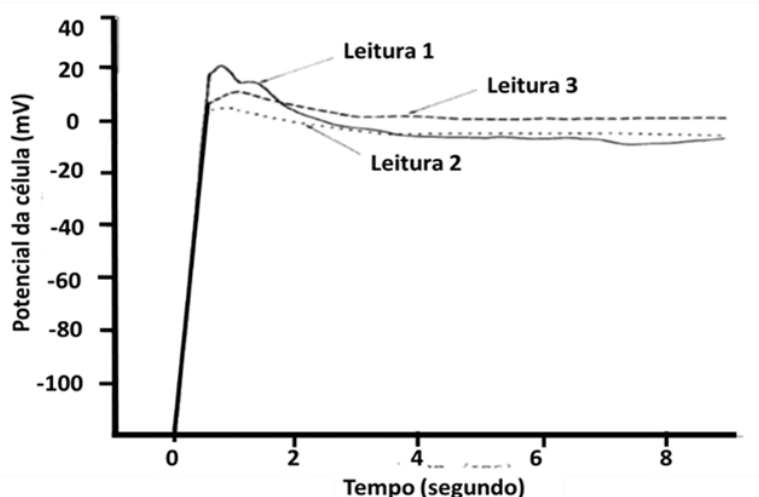


Figura I.5: Respostas típicas de sensores após imersão em aço fundido [12].

No processo de medição o tubo de Mg-PSZ sofre uma mudança violenta de temperatura. O correto funcionamento do sensor depende do comportamento ao

choque térmico do tubo. A resistência ao choque térmico terá de ter em especial consideração a contração verificada quando se dá a transformação de fase monoclinica-tetragonal, com o aumento da temperatura [12]. É possível manipular a velocidade com que ocorre esta transformação de fases adequando o perfil de arrefecimento da Mg-PSZ quando do fabrico do sensor. Com este procedimento pode-se alterar a importância relativa dos processos de nucleação e crescimento de fases.

Usando como referência uma amostra com 8% mol de MgO, à temperatura de 1750 °C teremos duas fases (cerca de 80% de fase cúbica e 20% de fase tetragonal). Durante o arrefecimento, em tratamento a 1300 °C verifica-se a precipitação de partículas tetragonais numa matriz de grãos de fase cúbica. Estas podem apresentar-se sob a forma de partículas finas ou de grãos maiores.

Num arrefecimento adicional com tratamento a 1000 °C, os dois tipos de partículas tetragonais mudarão para a fase monoclinica, formando diferentes tipos de partículas monoclinicas, finas e grossas, podendo apresentar comportamentos diferentes. Por exemplo, as partículas monoclinicas finas durante o aquecimento podem transformar-se em tetragonais a temperaturas mais baixas do que o previsto no diagrama de fases. A figura I.6 apresenta um conjunto de exemplos de distintos comportamentos dilatométricos de materiais sujeitos a diferentes tratamentos térmicos [13]. No exemplo d) a curva em ziguezague entre 460-830 °C refere-se ao resultado da normal expansão térmica combinada com a transformação de partículas monoclinicas finas. A retração a 1170 °C refere-se à transformação de grãos grossos monoclinicos. Com o prolongamento do tempo de tratamento térmico a 1300 °C, o coeficiente de dilatação médio entre a temperatura ambiente e 1100 °C é reduzido. Por contraste, para a amostra sinterizada e sem tratamento térmico ulterior (caso a)), apenas existe uma grande retração à temperatura de 1170 °C. Uma vez que as amostras tratadas termicamente apresentam um coeficiente médio de dilatação menor e uma retração muito menor em torno de 1170 °C, a resistência ao choque é largamente melhorada em relação à amostra não sinterizada [13].

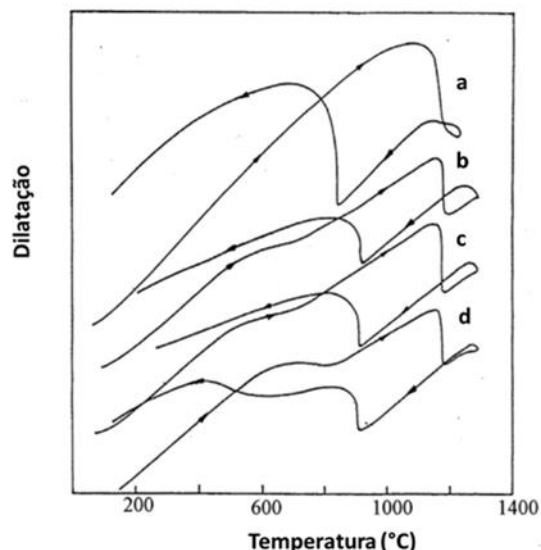


Figura I.6: Comportamento dilatométrico de amostras de Mg-PSZ sujeitas a tratamentos térmicos a 1300 °C após sinterização: a - sem tratamento; b - tratada durante 1 h; c - tratada durante 1,5 h; d - tratada durante 2,5 h [13].

A tabela I.1 apresenta os resultados de um conjunto de ensaios de resistência ao choque térmico realizados com diferentes amostras de Mg-PSZ onde se confirma que as condições de sinterização e tratamento térmico jogam um papel importante no comportamento dos materiais em causa, concretamente no que diz respeito à resistência ao choque térmico [13].

As medidas dilatométricas mostraram que por meio de tratamentos térmicos a 1300 °C os grãos finos tetragonais então formados podem ser transformados em monoclinos a 1000 °C. Estes, em aquecimento, transformam-se em fase tetragonal numa gama de temperaturas muito inferior à temperatura normal de transformação de fase das partículas grossas monoclinas (1150 – 1180 °C). A resistência ao choque térmico da Mg-PSZ utilizada em sensores de oxigénio descartáveis pode assim ser grandemente melhorada por meio de tratamentos térmicos à 1300 °C durante 2 horas e a 1000 °C por 6 – 8 horas [13].

Tabela I.1: Efeito das condições de tratamento sobre o comportamento sob choque térmico de tubos de Mg-PSZ [13].

Tempo de sinterização a 1750 °C (h)	Tratamento a 1300 °C (h)	Tratamento a 1000 °C (h)	Sucesso nos testes (%)
3	1,5	2	40
3	1,5	4	60
3	1,5	6	100
3	1,5	8	100
3	2,0	4	80
3	2,0	6	100
3	2,0	8	100
3	2,0	10	100
3	2,0	14	80
3	2,5	6	60
3	2,5	8	80
3	2,5	10	80

A existência de uma duração de tratamento intermédia ideal, em que o nível de sucesso dos ensaios ronda os 100%, revela que abaixo de um certo valor a população de partículas finas é insuficiente enquanto acima dessa condição se poderá assistir a um crescimento exagerado dessas mesmas partículas, perdendo-se a eficácia do tratamento.

1.5. Mecanismo de tenacificação na zircónia

Na Mg-PSZ a tenacidade é induzida principalmente pelo mecanismo da transformação de fase tetragonal-monoclínica, envolvendo precipitados tetragonais metaestáveis confinados na fase cúbica. Durante a propagação do campo de tensões à volta de uma fissura verifica-se que a partícula tetragonal metaestável sofre transformação para a fase monoclinica estável. Esta transformação é acompanhada de um aumento de

volume da partícula, impedindo o alastramento da fissura. A figura I.7 esquematiza o mecanismo [7-14].

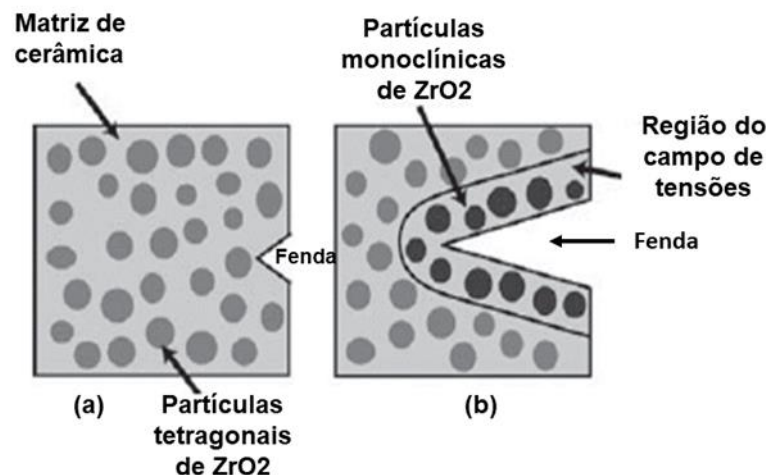


Figura I.7: Esquema de mecanismo de tenacificação da zircônia por transformação de fase. (a) uma fenda antes da propagação; (b) inibição do avanço da fenda devido a transformação de fase [7].

1.6. Conclusão

A Mg-PSZ é um material com propriedades muito interessantes que resultam duma combinação complexa de três fatores essenciais: composição química, composição de fases e microestrutura. Contudo, a composição de fases e a microestrutura estão fortemente dependentes do percurso térmico da amostra. Não é possível isolar nenhum destes fatores como determinante.

Comercialmente encontram-se referências a sensores produzidos com base em composições na gama 7-9 mol% de MgO, sendo a partir de aqui essencial ajustar os perfis de sinterização à composição escolhida. São ainda de grande importância pequenas concentrações de impurezas como a sílica, que alteram substancialmente a cinética dos processos de desenvolvimento microestrutural.

Para o trabalho programado procedeu-se à escolha de reagentes com grau de pureza elevada, a partir dos quais se irá explorar um conjunto de propriedades decorrentes da composição e velocidade de arrefecimento. A caracterização incidirá sobre composição em fases, microestrutura, condutividade elétrica total, expansão térmica e dureza. Com este conjunto de informações espera-se conseguir delimitar composições e condições de processamento potencialmente interessantes para o fim em vista.

II. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo encontram-se descritos todos os materiais preparados e reagentes utilizados assim como o modo de preparação das composições estudadas. Relativamente às técnicas utilizadas ao longo do trabalho, apresenta-se uma breve introdução teórica dos princípios de funcionamento e condições de ensaio. Deu-se maior realce à espectroscopia de impedância devido à sua grande relevância na caracterização elétrica dos materiais estudados. Por este motivo, faz-se uma abordagem mais detalhada dos princípios teóricos, metodologia de interpretação dos espectros de impedância e descrição do equipamento experimental.

2.1. Reagentes

A Tabela II.1 apresenta a lista de precursores usados na preparação dos vários tipos de Mg-PSZ testados neste trabalho.

Tabela II.1: Lista de materiais utilizados, grau de pureza e fornecedor.

Material	Grau de pureza (%)	Fornecedor
Óxido de zircónio (< 5 μ m)	99,0	Aldrich
Óxido de magnésio (325 mesh)	99,0	Aldrich

2.2. Preparação dos materiais

Foram preparados materiais para serem utilizados como eletrólitos em sensores de oxigénio, com 6 a 8 mol% MgO, incluindo incrementos de 0,5 mol% MgO. Estas amostras serão designadas por 6 Mg-PSZ, 6,5 Mg-PSZ, 7 Mg-PSZ, 7,5 Mg-PSZ e 8 Mg-PSZ (Tabela II.2). A escolha desta gama de composições teve por base o trabalho anterior sobre este sistema e informação disponível na literatura sobre gamas de composições frequentemente usadas para a aplicação em vista [15].

Devido à natureza higroscópica do MgO teve-se o cuidado de fazer a calcinação do mesmo à temperatura de 500 °C durante 4 h antes de proceder ao seu doseamento nas misturas.

2.2.1. Moagem

Os pós foram doseados e pesados numa balança analítica de acordo com a composição desejada, e foram de seguida sujeitos a homogeneização a seco num moinho planetário de alta energia (Retsch PM100), durante 45 min, a 250 rotações por minuto (rpm). Para

isto utilizaram-se recipientes de nylon com cerca de 100 cm³ de volume interno, e bolas de zircónia tetragonal com 3% molar de Y₂O₃ (Tosoh Co), numa razão em peso entre bolas/reagentes de 10:1.

A moagem compreendeu um período de 30 minutos efetivos com pausas de 3 minutos a cada 5 minutos, de modo a arrefecer as cubas. A utilização da moagem de alta energia teve como objetivo facilitar a síntese e sinterização dos materiais estudados.

Tabela II.2: Acrónimos e composições dos materiais estudados

Acrónimo	% mol ZrO₂	%mol MgO
6 Mg-PSZ	94	6
6,5 Mg-PSZ	93,5	6,5
7 Mg-PSZ	93	7
7,5 Mg-PSZ	92,5	7,5
8 Mg-PSZ	92	8

2.2.2. Prensagem

As amostras foram conformadas por prensagem uniaxial a 10 kN, obtendo-se corpos cilíndricos (pastilhas) com 10 mm de diâmetro e cerca de 2 mm de espessura. A massa usada para cada disco foi em média de 0,5 gramas, sendo os discos usados para a caracterização estrutural, microestrutural e elétrica. Para as amostras para dilatométrica, com formato de barras com cerca de 12,5 mm de comprimento, 2,5 mm de largura e 4,4 mm de altura, a pressão utilizada foi de 5 kN e a massa média foi de 0,8 gramas. Foi utilizado um lubrificante à base de dimetil-ftalato nas paredes laterais da matriz e nas superfícies dos punções com o objetivo de diminuir o atrito na prensagem. Para cada composição foram preparadas 5 pastilhas e duas barras, com as dimensões acima mencionadas.

2.2.3. Sinterização

A temperatura de sinterização para todas as amostras foi de 1700 °C, com um patamar de 3 horas. A velocidade de aquecimento para todas as amostras foi de 3 °C.min⁻¹, mas a velocidade de arrefecimento foi de 1, 2 ou 4 °C.min⁻¹, de modo a permitir avaliar a influência do arrefecimento na composição em fases e desenvolvimento microestrutural.

2.3. Caracterização

2.3.1. Densidade

O grau de densificação das amostras sinterizadas foi calculado a partir da massa e das dimensões (espessura e diâmetro) das mesmas face à densidade teórica de um “compósito modelo”, obtida a partir de uma regra de mistura simples das densidades teóricas dos componentes óxidos nas proporções usadas. Note-se que existe grande incerteza quanto à real composição de fases (e também da composição de cada fase)

e que a mesma varia para uma mesma composição, mas diferentes velocidades de arrefecimento. Deste modo, não há uma densidade teórica padrão para cada composição, e os valores apresentados devem ser considerados somente em termos indicativos face às limitações referidas. Usando este método aproximado, os valores estimados para a densificação das amostras situam-se entre os 91 e os 96%, como se indicará na apresentação e discussão de resultados. As observações microestruturais sugerem diminuta porosidade, correspondendo a densificações iguais ou superiores a 95%.

2.3.2. Dilatometria

A dilatometria é uma técnica bastante utilizada para o estudo das transformações de fases visto que permite identificar a temperatura dessas transformações em termos de alterações dimensionais. Com ela é ainda possível determinar a coerência entre a temperatura de transformação de fase durante o aquecimento e durante o arrefecimento, podendo eventuais diferenças indicar limitações experimentais ou cinéticas.

Para o presente trabalho foi utilizado o dilatômetro BHR horizontal, Dil 801L (figura II. 1). Foram utilizadas taxas de aquecimento/arrefecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ até/desde $1550\text{ }^{\circ}\text{C}$, e todos os ensaios foram realizados em ar. A temperatura limite de aquecimento foi escolhida tendo em consideração as limitações do equipamento, mas também a capacidade de aceder à formação da fase cúbica. Assim, os ensaios realizados deveriam permitir identificar as transições monoclinica↔tetragonal e tetragonal↔cúbica.



Figura II.1: Dilatômetro horizontal que trabalha em ar.

A figura II.2 apresenta um conjunto de resultados típicos de dilatometria obtidos a partir de amostras distintas com o mesmo ciclo de arrefecimento. As amostras 6 e 6,5 Mg-PSZ apresentam comportamento tendencialmente semelhante, com pequenas diferenças em valor absoluto. A amostra 7 Mg-PSZ apresenta um comportamento um pouco diferenciado, com amplitudes de variação menores na transição monoclinica↔tetragonal.

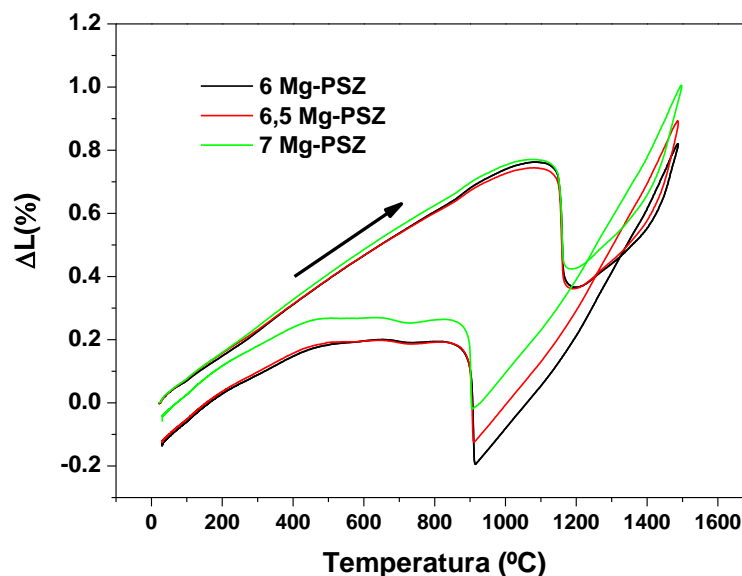


Figura II.2: Análise dilatométrica das amostras 6, 6,5 e 7 Mg-PSZ obtidas com arrefecimento de $1\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$.

O diferente comportamento entre amostras justifica-se devido ao aumento da percentagem relativa de fase cúbica e diminuição da fase monoclinica, o que se espera que aconteça com teores crescentes de MgO e/ou velocidades crescentes de arrefecimento durante o ciclo de sinterização. É também visível a histerese observada entre aquecimento e arrefecimento, típica do comportamento da Mg-PSZ. Note-se ainda que numa gama muito estreita de temperaturas, na transição monoclinica↔tetragonal, o material sofre uma variação dimensional que corresponde a quase 50% do observado em termos de expansão até atingir esta condição. Isto explica a fragilidade dos corpos com elevado teor de fase monoclinica. A transição tetragonal↔cúbica é muito menos acentuada, sendo somente perceptível por uma ligeira variação de declive das curvas entre temperaturas abaixo e acima dos $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2.3.3. Dureza

A dureza de um material é definida como a sua resistência à deformação plástica quando sujeito a indentação. Na indentação aplica-se uma carga sobre um material, usando pontas de geometria variável (esféricas, cónicas ou piramidais) feitas de materiais de elevada dureza (aços ou mesmo diamante), e de seguida medem-se as dimensões da impressão residual deixada no material após a retirada do indentador [15].

A resistência superficial das amostras densas foi determinada através do ensaio de dureza de Vickers, usando um indentador mecânico Shimadzu. Os ensaios foram realizados aplicando a carga máxima de $1,5\text{ kgf}$ durante 30 s para cada medida. Para cada amostra foram realizadas 5 medidas, sendo a dureza de cada material obtido a partir da média desses valores.

No presente trabalho utilizou-se a chamada micro-dureza Vickers. A mesma baseia-se na resistência que um material oferece à penetração de uma pirâmide de diamante de base quadrada e ângulo entre as faces de 136° , sob carga [15]. Os cálculos da micro-dureza Vickers (HV) foram feitos com base na seguinte expressão:

$$HV = 1,8544 F/d^2 \quad \text{II.1}$$

onde F é a força aplicada em kgf e d é o valor médio da marca (média das diagonais d_1 e d_2 , ver figura II.3), expresso em μm .

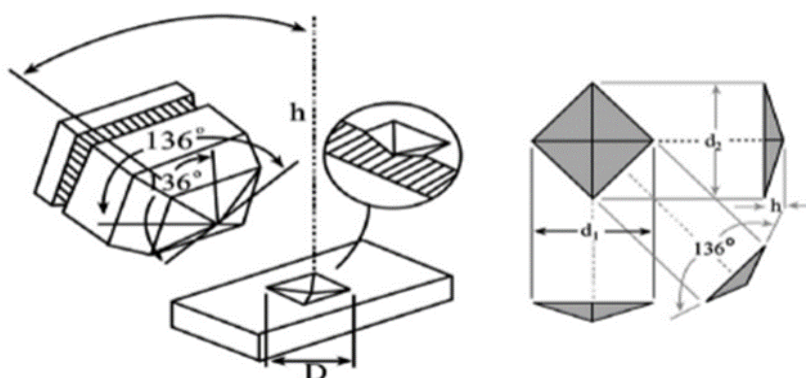


Figura II.3: Representação esquemática de um indetador de Vickers e da marca a analisar, incluindo os comprimentos (d_1 e d_2) das diagonais da indentação [15].

2.3.4. Difração de Raios-X

A difração de raios-X é uma das mais importantes e mais poderosas técnicas de caracterização de materiais. Esta técnica baseia-se na difração de raios-X pelos planos dos átomos ou iões. Os comprimentos de onda dos raios-X são semelhantes às distâncias interatômicas ($\lambda \approx 1\text{\AA}$).

A interação da radiação com a amostra pode assumir diferentes formas. Para amostras cristalinas o fenómeno de difração pode originar fenómenos de interferência construtiva para diferentes ângulos incidentes. A medida destes permite a determinação da distância entre os átomos/iões no cristal e, a partir destes, a identificação da estrutura cristalina. A relação entre o comprimento de onda dos raios-X (λ), a distância interplanar para o conjunto de planos (d) e o ângulo de incidência (θ) é descrita pela lei de Bragg:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad \text{II.2}$$

onde n é um inteiro. A análise de difractogramas centra-se normalmente no número de picos, intensidade e posição, constituindo características específicas e únicas de cada substância cristalina [2].

A difração de raios-X foi utilizada neste trabalho para a identificação de fases cristalinas. Foi aplicada em amostras em forma de pastilha após o ciclo térmico de sinterização, incidindo os raios-X sobre a superfície das mesmas. Foi igualmente usada para a

análise dos pós resultantes da moagem de algumas amostras com a finalidade de confirmar o teor em fase cúbica das mesmas (ver figura II.4). Na realidade, atendendo à natureza martensítica da transformação monoclinica↔tetragonal, a moagem fornece energia suficiente para que toda a fase tetragonal se converta em monoclinica, deixando somente a fase cúbica cuja transformação envolve difusão a distâncias consideráveis, estando por isso inibida à temperatura ambiente.

A sobreposição de picos neste sistema é um problema há muito conhecido tornando muito questionável o rigor dos resultados das análises sobre corpos compactos. A somar a este aspeto, note-se que a superfície destes materiais não está sujeita aos constrangimentos do interior, pelo que se torna mais fácil a transição tetragonal↔monoclinica, que envolve expansão considerável. Assim, superfície e interior terão normalmente diferentes composições em fases.

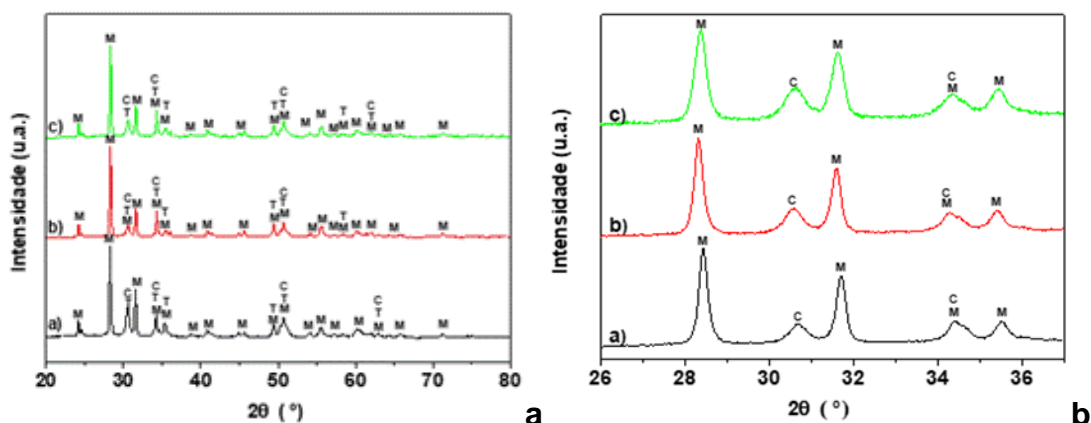


Figura II. 4: (a) DRX do pó das diferentes amostras (6; 6,5 e 7 Mg-PSZ) após arrefecimento a 1 °C.min⁻¹; (b) DRX das diferentes amostras densas (6; 6,5 e 7 Mg-PSZ) após arrefecimento a 1 °C.min⁻¹

As amostras (pastilhas e pós) foram analisadas num difractómetro Panalytical X' Pert Pro³, com ampola de CuKα ($\lambda = 1,541 \text{ \AA}$), à temperatura ambiente. Utilizaram-se para os pós a condição padrão, $2\theta = 23^\circ$ a 37° , com passo de $0,01^\circ$. Para as pastilhas o varrimento foi contínuo entre $2\theta = 23^\circ$ a 67° , com passo de $2\theta = 0,02^\circ$. Estes valores foram adotados com base em trabalho anterior [3]. Ambos os ensaios ocorreram com rotação. A identificação de fases cristalinas foi possível fazendo-se comparação com os padrões publicados pelo Joint Committee on Power Diffraction – International Center for Diffraction Data (JCPDS-ICDD).

2.3.5. Microscopia eletrónica de varrimento

A microscopia eletrónica de varrimento (MEV) é utilizada no estudo da morfologia e topografia dos materiais até uma escala sub-micrométrica. A superfície em estudo é percorrida sequencialmente (varrimento) por um feixe eletrónico com elevada energia cinética, produzindo vários sinais, nomeadamente eletrões secundários, retro-difundidos, raios-X e eletrões Auger. A deteção desses sinais permite criar imagens com

informação da topografia e composição química (n° atômico) desde que estejam disponíveis os detetores adequados [16].

As amostras foram observadas por microscopia eletrônica de varrimento, num microscópio Hitachi SU-70, equipado com um detetor de dispersão de energia Rontec, para permitir uma identificação da distribuição e composição das fases presentes. A preparação das amostras foi feita sem polimento, sendo somente coladas num suporte de alumínio, posteriormente cobertas com filme de carbono, por pulverização catódica. A figura II.5 apresenta exemplos típicos dos resultados obtidos com este tipo de análise.

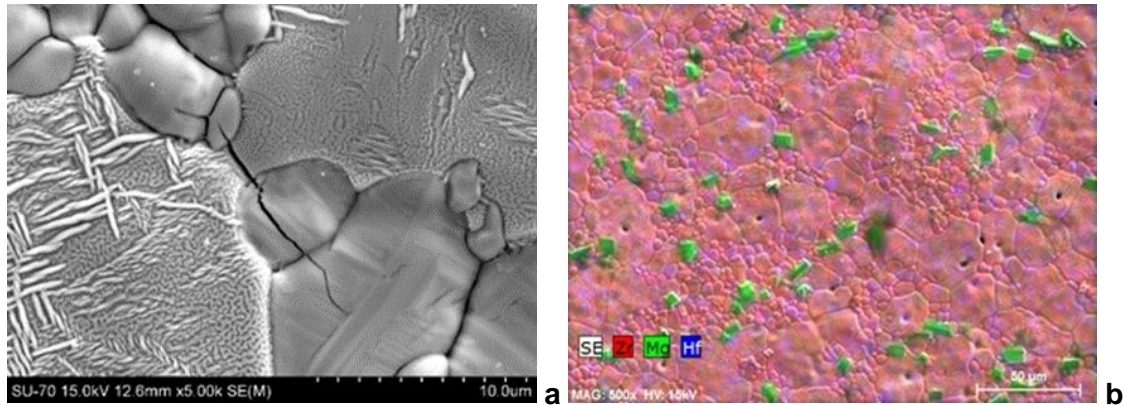


Figura II.5: (a) Microestruturas sob grande ampliação (5000 x) da amostra de 6 Mg-PSZ obtida com a velocidade de arrefecimento de 2 °C.min⁻¹; (b) mapa global de distribuição de números atômicos obtido por EDS numa amostra 6 Mg-PSZ obtida a 2 °C.min⁻¹.

2.3.6. Caracterização elétrica por espectroscopia de impedância

2.3.6.1. Fundamentos da técnica

A espectroscopia de impedância é uma técnica de caracterização elétrica muito utilizada para o estudo de materiais, pois possibilita a separação das diferentes contribuições individuais dos constituintes microestruturais dos materiais para a condutividade elétrica (grão e fronteiras de grão, por vezes mesmo segundas fases e poros). Esta técnica consiste em aplicar a uma célula (elétrodo/material/elétrodo) uma tensão $V(\omega, t)$, sob a forma de um sinal sinusoidal

$$V(\omega, t) = V_0 e^{i\omega t} \quad \text{II.3}$$

da qual resulta uma corrente alterna

$$I(\omega, t) = I_0 e^{i(\omega t + \phi)} \quad \text{II.4}$$

em que os valores V_0 e I_0 são as amplitudes máximas de $V(\omega, t)$ e $I(\omega, t)$, ω é a frequência angular (rad.s⁻¹) e t o tempo (s). A impedância propriamente dita, $Z(\omega, t)$, é dada por:

$$Z(\omega, t) = V(\omega, t) / I(\omega, t) \quad \text{II.5}$$

e pode ser representada no plano de Argand como um número complexo,

$$Z(\omega, t) = Z'(\omega) + iZ''(\omega) \quad \text{II.6}$$

onde Z' e Z'' são as componentes real e imaginária, respetivamente, e $i = \sqrt{-1}$.

O comportamento dos materiais cerâmicos policristalinos pode ser analisado através das chamadas analogias elétricas, invocando normalmente associações em série de circuitos tipo R||C (resistência em paralelo com condensador). A resistência representa o grau de impedimento colocado à migração de portadores de carga (que para cerâmicos à base de zircónia são os iões O^{2-}) pelos grãos e interfaces (fronteiras de grão), e a capacidade representa a capacidade de armazenamento de energia com origem na aplicação de um campo elétrico, sob a forma de polarização elétrica [17]. A figura II.6 representa um esquema elétrico equivalente típico de um material policristalino condutor iónico.

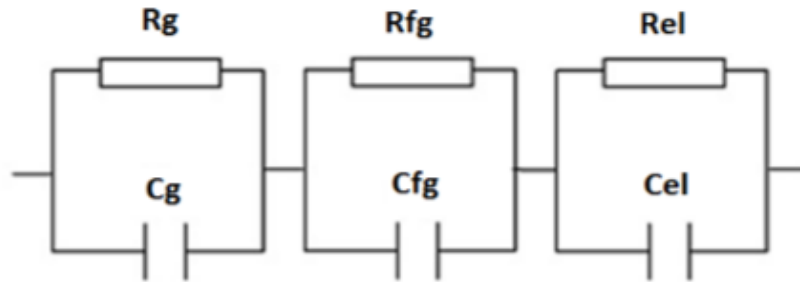


Figura II.6: Circuito equivalente típico de um material cerâmico policristalino (R_g – resistência do interior do grão; R_{fg} – resistência da fronteira de grão; R_{el} – resistência de polarização de elétrodo; C_g – capacidade do interior de grão; C_{fg} – capacidade da fronteira de grão; C_{el} – capacidade do elétrodo).

A impedância deste circuito pode facilmente ser obtida a partir das impedâncias dos elementos resistivos, Z_R , e dos elementos capacitivos, Z_C , destes circuitos, expressas por:

$$Z_R = R \quad \text{II.7}$$

$$Z_C = 1/i\omega C \quad \text{II.8}$$

em que R é uma resistência e C uma capacidade. Por exemplo, a impedância total de um circuito RC paralelo é expressa por:

$$Z(\omega) = \frac{\frac{1}{R}}{(\omega C)^2 + \frac{1}{R^2}} - i \frac{\omega C}{(\omega C)^2 + \frac{1}{R^2}} \quad \text{II.9}$$

sendo a impedância total da associação em série dos três circuitos RC a soma das impedâncias parciais de cada associação RC, obtidas segundo a equação acima representada.

A equação II.9 pode ser representada num diagrama como o da figura II.7. Este tipo de diagrama, vulgarmente designado de espectro de impedância ou diagrama de Nyquist, corresponde somente ao resultado de uma representação de múltiplos pares de pontos Z' e Z'' obtidos no decurso de um varrimento de frequências. O arco observado corresponde a uma circunferência de raio $r=R/2$, centrado neste valor. O estudo do circuito permite-nos determinar a frequência de relaxação do processo (ω_0), que graficamente corresponde ao máximo de $-Z''$.

$$\omega_0 = \frac{1}{RC}, \text{ sendo } \omega_0 = 2\pi f_{\text{máx}} \quad \text{II.10}$$

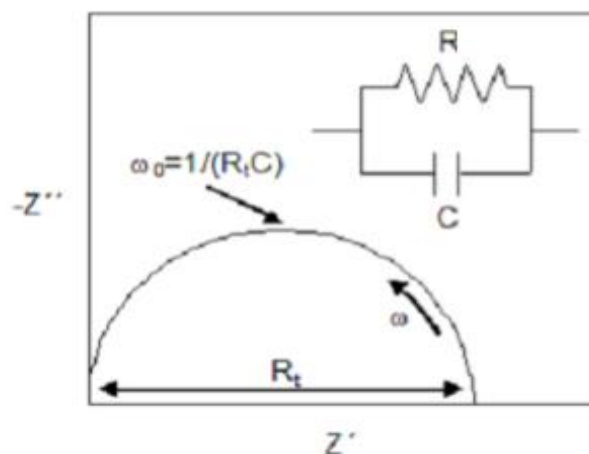


Figura II.7: Representação esquemática da impedância de um circuito RC em paralelo, num diagrama de Nyquist [17].

Dependendo da frequência de medição, podemos observar o comportamento de diferentes zonas do material, isto é, o correspondente ao grão (ou volúmico), à fronteira de grão, ou ao eléctrodo. Em condições ideais, a cada uma destas zonas corresponde um semicírculo [17]. Por esta razão, é usual utilizar-se um vasto intervalo de frequências de modo a podermos observar os vários semicírculos num diagrama de Nyquist (figura II.8).

No estudo dos sólidos policristalinos, a resistência de cada um dos componentes indicados na (figura II.8) é determinada a partir das intersecções dos arcos do espectro com o eixo das abcissas e a capacidade a partir desta resistência e da frequência de relaxação.

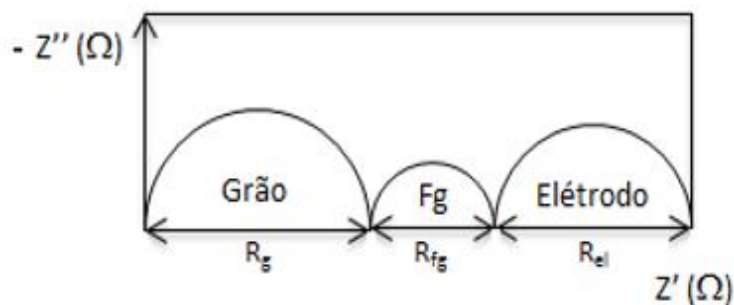


Figura II.8: Representação esquemática da impedância de uma associação em série de três circuitos R||C, num diagrama de Nyquist [18].

2.3.6.2. Interpretação dos espectros de impedância

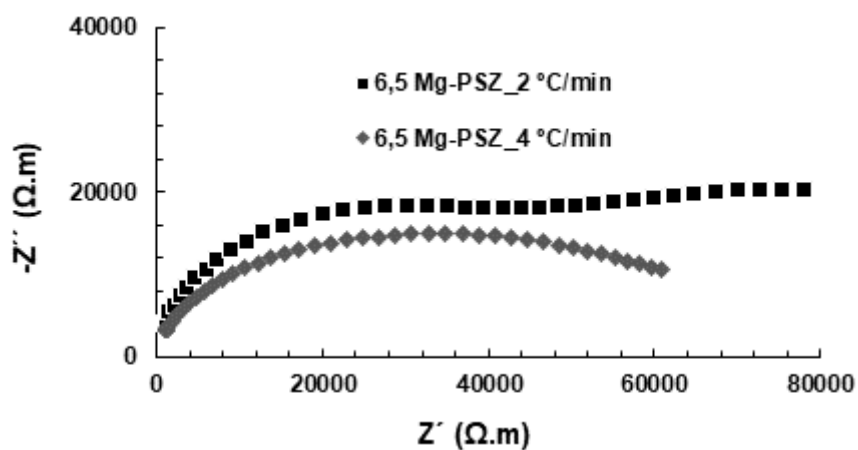
Dada a importância da espectroscopia de impedância para este trabalho, iremos de seguida proceder à apresentação da análise dos espectros de impedância obtidos, e metodologia para determinar a resistência total dos eletrólitos.

De uma forma geral os espectros obtidos são de difícil resolução em termos de eventuais contributos tipo grão e fronteiras de grão. Este fenómeno acontece por se tratar de um material com três fases distintas, com propriedades igualmente distintas. Os espectros de impedância das amostras 6,5 Mg-PSZ sujeitas a diferentes velocidades de arrefecimento (figura II.9) exemplificam o tipo de dificuldades encontradas.

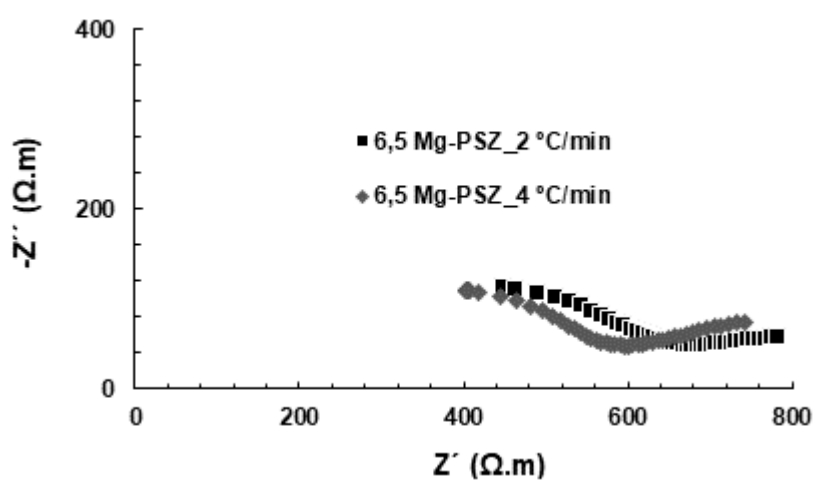
Frequentes vezes só é possível inferir qual o valor total da resistência da amostra. Nos espectros de baixa temperatura este valor é estimado como a interseção de baixa frequência do espectro com o eixo real. Nos espectros de alta temperatura verifica-se o desaparecimento de uma boa parte da resposta correspondente ao comportamento volumico das amostras, sendo essencialmente visível o arco de eléctrodo. A interseção de alta frequência deste arco com o eixo real corresponde à resistência total do material em análise.

2.3.6.3. Dispositivos e metodologia experimental

As amostras foram conformadas com uma geometria cilíndrica de forma a assegurar que estas apresentassem faces paralelas e uma secção transversal bem definida. Os eléctrodos foram aplicados por pintura com pasta de prata de modo a assegurar o contacto eléctrico necessário. Foram aplicados eléctrodos nas duas faces paralelas da amostra. A tinta de prata usada não necessita de ser tratada termicamente a temperaturas elevadas o que permite evitar as alterações decorrentes de um aquecimento antes das medições.



a



b

Figura II.9: Espetros de impedância em ar obtidos para a amostra 6,5 Mg-PSZ com arrefecimentos de 2 e 4 °C.min⁻¹: (a) a 500 °C; (b) 800 °C.

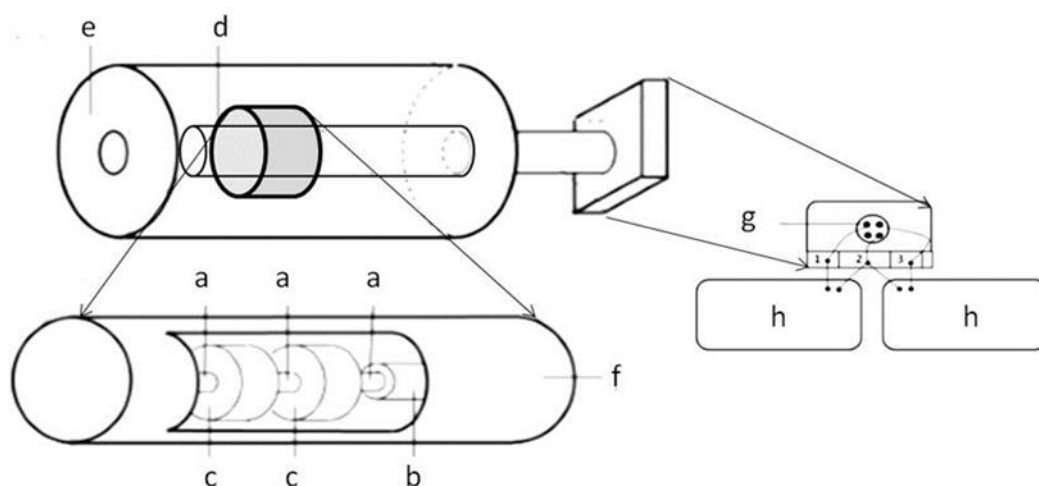


Figura II.10: Esquema da montagem experimental utilizada para realização das medidas de impedância: a - fios de ouro; b - suporte de alumina; c - amostra; d - porta-amostras de alumina;

e - forno tubular; f - porta-amostras de alumina; g – suporte de alumina; h - analisador de impedância [18].

A configuração experimental inclui três elementos principais: um porta-amostras, um analisador de impedância e um forno. O porta-amostras é composto por um tubo cerâmico (de alumina). O interior do tubo inclui uma cânula cerâmica de alumina, atravessada por três fios de platina que garantem o contacto elétrico entre as amostras e o analisador de impedância, permitindo a análise de duas amostras em cada ciclo de aquecimento. De modo a assegurar um bom contacto elétrico, são utilizadas duas molas metálicas para manter a pressão do conjunto. As medidas de impedância foram feitas em condições isotérmicas entre os 500 e 800 °C, com um intervalo de 25 °C e tempo de estabilização de 20 minutos.

III. Resultados e discussão

Neste trabalho foram avaliadas cinco composições de Mg-PSZ (6; 6,5; 7; 7,5; 8 mol% Mg-PSZ), com ciclos de sinterização envolvendo diferentes velocidades de arrefecimento (1, 2 e 4 °C.min⁻¹). Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados da caracterização estrutural, microestrutural e elétrica destes materiais. Realça-se a relação entre ciclos de sinterização, nomeadamente condições de arrefecimento, e composição de fases. Apresentam-se e comentam-se alguns resultados do comportamento dilatométrico e dureza. Analisam-se ainda os resultados da caracterização elétrica das amostras através da espectroscopia de impedância, no intervalo de 500 a 800 °C, em ar.

3.1. Caracterização estrutural

Nas figuras III.1 e III.2 são apresentados os difratogramas de raios-X das amostras sinterizadas (com identificação das fases monoclinica, tetragonal e cúbica) e correspondentes pós (com identificação das fases monoclinica e cúbica) obtidos por moagem, todas arrefecidas a 1 °C.min⁻¹.

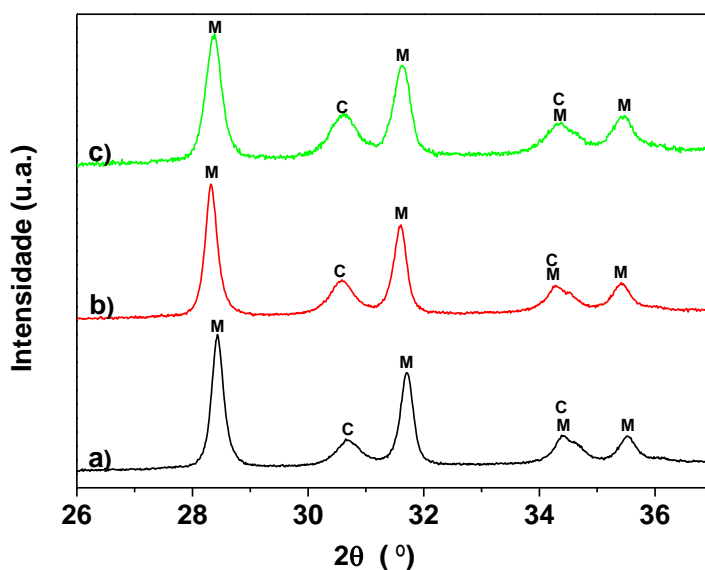


Figura III.1: DRX do pó de diferentes amostras arrefecidas a 1 °C.min⁻¹: (a) 6 Mg-PSZ; (b) 6,5 Mg-PSZ e (c) 7 Mg-PSZ.

A DRX de pós constitui a solução usual para caracterização estrutural de um determinado material. Na realidade, os resultados obtidos a partir de amostras sinterizadas são somente representativos da interação dos raios-X com uma região limitada da amostra enquanto os resultados obtidos com a análise dos pós possuem significado estatístico para o conjunto da amostra. Apesar das vantagens relativas da

DRX de pós, neste trabalho procedeu-se também à análise das amostras densas, já que a moagem provoca a transformação da fase tetragonal em monoclinica, perdendo-se toda a informação sobre a primeira destas fases.

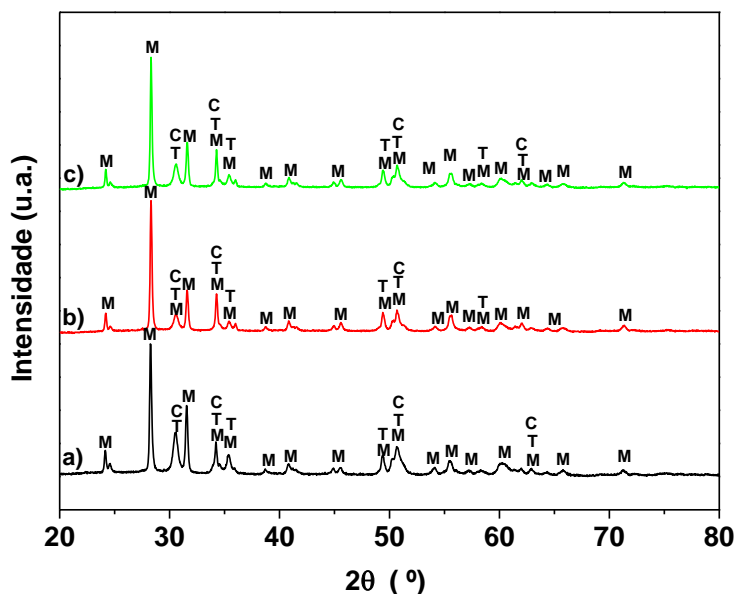


Figura III.2: DRX de diferentes amostras (densas) após arrefecimento a 1 °C.min⁻¹: (a) 6 Mg-PSZ, (b) 6,5 Mg-PSZ e (c) 7 Mg-PSZ.

Aos constrangimentos associados a uma análise de DRX de uma amostra sinterizada, junta-se no presente caso o facto de se verificar uma sobreposição entre os picos principais das fases tetragonal e cúbica. Estes problemas são de difícil resolução e já conhecidos da literatura. Contudo, com a moagem das amostras sinterizadas consegue-se uma avaliação do conteúdo em fase cúbica. Assim, embora os dois conjuntos de resultados apresentados não forneçam a informação desejável sobre a composição de fases, em conjunto permitem uma imagem complementar dos materiais obtidos.

Relativamente às figuras III.1 e III.2 pode-se constatar que nas amostras com baixa quantidade de magnésio (6 Mg-PSZ) se observa a predominância da fase monoclinica em relação às outras fases. Nas amostras com elevada quantidade de magnésio (7 Mg-PSZ) predomina a fase cúbica, o que era de se esperar uma vez que aumenta a quantidade de dopante.

O aumento da percentagem de MgO favorece a formação de elevadas concentrações de fase cúbica durante a sinterização, como se pode concluir da análise do diagrama de fases. Contudo, durante o arrefecimento lento a partir da temperatura de sinterização, a conversão da fase cúbica em tetragonal origina o aumento do teor em MgO da fase cúbica em simultâneo com a diminuição da percentagem relativa da fase cúbica. Finalmente, a conversão da fase tetragonal em monoclinica a temperaturas mais baixas explica a importância relativa dos picos destas fases.

Nas figuras III.3 e III.4 são apresentados os difratogramas de raios-X das amostras sinterizadas e correspondentes pós obtidos por moagem, arrefecidas a 2 °C.min⁻¹. Analisando as figuras III.3 e III.4, pode fazer-se um comentário semelhante aos dois primeiros casos. Nas amostras com mais baixo teor de MgO (6 Mg-PSZ; 6,5 Mg-PSZ e 7 Mg-PSZ) é mais acentuada a diferença entre a fase monoclinica e a tetragonal e

cúbica. Nas amostras com maior quantidade de MgO (7,5 Mg-PSZ e a 8 Mg-PSZ) verifica-se um aumento das fases cúbica e tetragonal. Globalmente, comparando os resultados das duas velocidades de arrefecimento, é sensível o papel deste parâmetro na composição de fases.

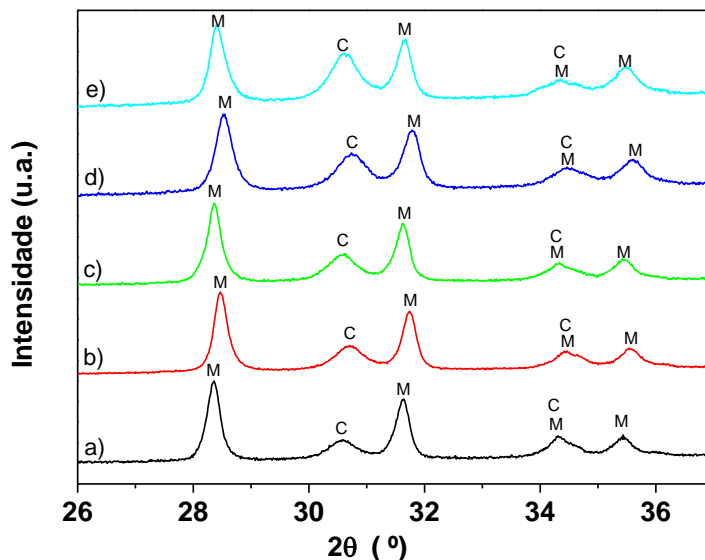


Figura III.3: DRX do pó das diferentes amostras arrefecidas a 2 °C.min⁻¹: (a) 6 Mg-PSZ; (b) 6,5 Mg-PSZ; (c) 7 Mg-PSZ; (d) 7,5 Mg-PSZ e (e) 8 Mg-PSZ.

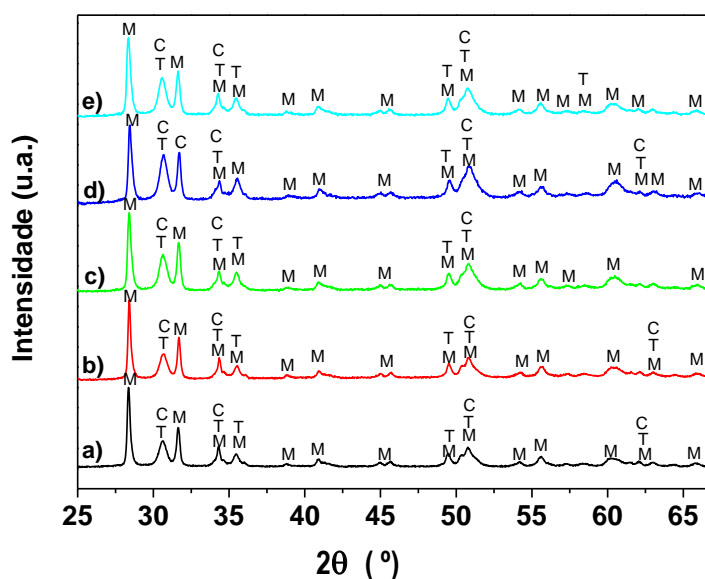


Figura III.4: DRX de diferentes amostras (densas) após arrefecimento de 2 °C.min⁻¹: (a) 6 Mg-PSZ; (b) 6,5 Mg-PSZ; (c) 7 Mg-PSZ; (d) 7,5 Mg-PSZ e (e) 8 Mg-PSZ.

Nas figuras III.5 e III.6 são apresentados os difratogramas das amostras arrefecidas a 4 °C.min⁻¹. Comparando estes resultados com os anteriores verifica-se novamente que o aumento da velocidade de arrefecimento tem o mesmo efeito do aumento da quantidade de dopante, promovendo as fases de maior simetria (cúbica e tetragonal). Quanto maior a velocidade de arrefecimento menor o tempo disponível para os cátions difundirem e

ocuparem novas posições cristalográficas. Curiosamente, também a transição displaciva tetragonal \leftrightarrow monoclínica parece ficar condicionada.

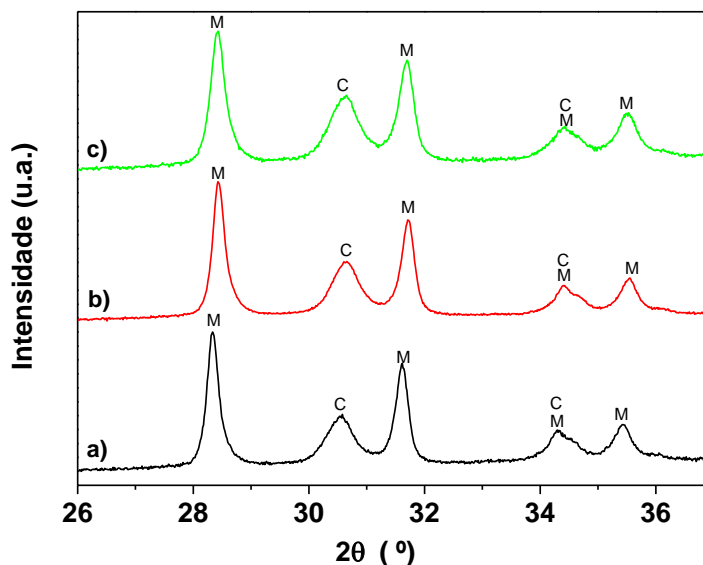


Figura III.5: DRX do pó de diferentes amostras arrefecidas a 4 °C.min⁻¹: (a) 6 Mg-PSZ; (b) 6,5 Mg-PSZ e (c) 7 Mg-PSZ.

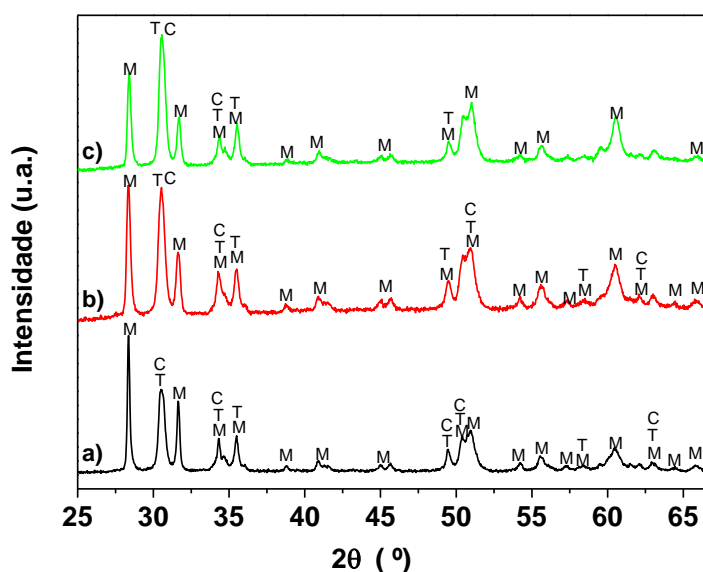


Figura III.6: DRX de diferentes amostras (densas) após arrefecimento de 4 °C.min⁻¹: (a) 6 Mg-PSZ; (b) 6,5 Mg-PSZ e (c) 7 Mg-PSZ.

De forma a evitar uma análise totalmente qualitativa, nas tabelas III.1 (relativa as amostras sinterizadas) e III.2 (relativa a pós) são apresentados resumos dos resultados quantitativos de todas as amostras preparadas neste trabalho. O primeiro comentário a ser feito tem a ver com o esperado enriquecimento relativo em fase cúbica e tetragonal das amostras com maior teor em MgO, a velocidade de arrefecimento constante. A tabela III.1 apresenta vários resultados controversos em relação a esta tendência, sendo em geral visíveis pequenas variações para uma mesma velocidade de arrefecimento. É,

contudo, sensível um aumento global substancial das fases de maior simetria com o aumento da velocidade de arrefecimento. Já a tabela III.2 evidencia de forma mais consistente os efeitos da composição e da velocidade de arrefecimento na conservação da fase cúbica. Globalmente, estes resultados confirmam as limitações da análise envolvendo amostras densas, mas também o interesse em considerar os dois tipos de ensaios realizados.

Tabela III.1: Acrónimos, perfis de arrefecimento e composições em fases das amostras (pastilhas) sinterizadas.

Amostra	Arrefecimento	Tetragonal (mol%)	Monoclínica (mol%)	Cúbica (mol%)
6 Mg-PSZ	1 °C.min ⁻¹	7,1	72,9	19,9
6,5 Mg-PSZ		6,5	82,4	11,1
7 Mg-PSZ		2,9	77,5	19,6
6 Mg-PSZ	2 °C.min ⁻¹	4,2	69,1	26,7
6,5 Mg-PSZ		3,7	69,7	26,7
7 Mg-PSZ		4,9	66,4	28,7
7,5 Mg-PSZ		9,8	61,6	28,7
8 Mg-PSZ		9,3	66,8	23,9
6 Mg-PSZ	4 °C.min ⁻¹	18,6	57,1	24,3
6,5 Mg-PSZ		23,5	55,6	20,9
7 Mg-PSZ		30,0	45,5	24,5

Tabela III.2: Acrónimos, perfis de arrefecimento e composições em fases das amostras (pós).

Amostra	Arrefecimento	Monoclínica (mol%)	Cúbica (mol%)
6 Mg-PSZ	1 °C.min ⁻¹	84,8	15,2
6,5 Mg-PSZ		80,9	19,2
7 Mg-PSZ		78,9	21,0
6 Mg-PSZ	2 °C.min ⁻¹	81,2	18,8
6,5 Mg-PSZ		76,7	23,3
7 Mg-PSZ		75,4	24,6
7,5 Mg-PSZ		72,4	27,6
8 Mg-PSZ		68,8	31,2
6 Mg-PSZ	4 °C.min ⁻¹	74,4	25,6
6,5 Mg-PSZ		71,4	28,6
7 Mg-PSZ		68,9	31,1

3.2. Caracterização microestrutural

Antes da apresentação das microestruturas propriamente ditas, apresentam-se de seguida valores indicativos das densificações alcançadas para as diferentes composições e condições de processamento (tabela III.3). Como foi oportunamente

mencionado, a densificação para cada amostra foi determinada a partir de um valor ideal de densidade para cada composição correspondendo à média ponderada das densidades dos óxidos de partida (ZrO_2 e MgO). De uma forma geral todos os cerâmicos apresentam valores elevados de densificação, acima dos 91 %, situação confirmada nas observações por microscopia eletrônica de varrimento.

Tabela III.3: Composições, perfis de arrefecimento e densificações das amostras.

Amostra	Arrefecimento	Densificação (%)
6 Mg-PSZ	1 °C.min ⁻¹	93,1
6,5 Mg-PSZ		92,6
7 Mg-PSZ		93,2
6 Mg-PSZ	2 °C.min ⁻¹	93,2
6,5 Mg-PSZ		91,5
7 Mg-PSZ		91,7
7,5 Mg-PSZ		94,4
8 Mg-PSZ	4 °C.min ⁻¹	92,9
6 Mg-PSZ		96,2
6,5 Mg-PSZ		93,3
7 Mg-PSZ		90,9

Nas figuras III.7 a III.10 são apresentados os resultados da caracterização microestrutural de amostras preparadas neste trabalho. A figura III.7 diz respeito à amostra 7 Mg-PSZ obtida a diferentes velocidades de arrefecimento. Analisando esta figura pode notar-se a presença de pequenas partículas (a preto) que correspondem ao MgO e tendem a desaparecer com aumento da velocidade de arrefecimento (a-c-e). Os grãos grandes deverão ser de fase cúbica e os pequenos de fase monoclinica. Ainda são visíveis inúmeros precipitados em forma de agulhas claramente alongadas no seio dos grãos de dimensão maior.

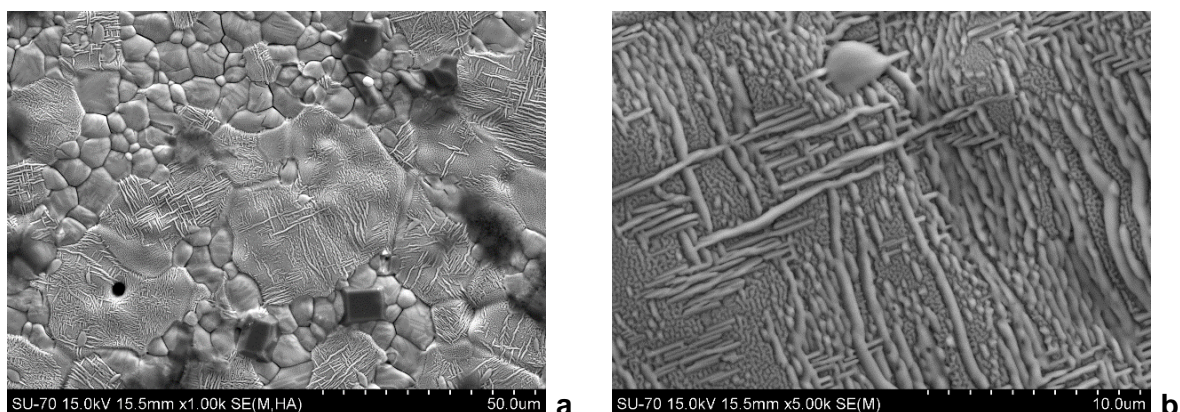


Figura III.7: Microestruturas sob várias ampliações (1000 e 5000 x) das amostras 7 Mg-PSZ obtidas com diferentes velocidades de arrefecimento: a e b – 1 °C.min⁻¹.

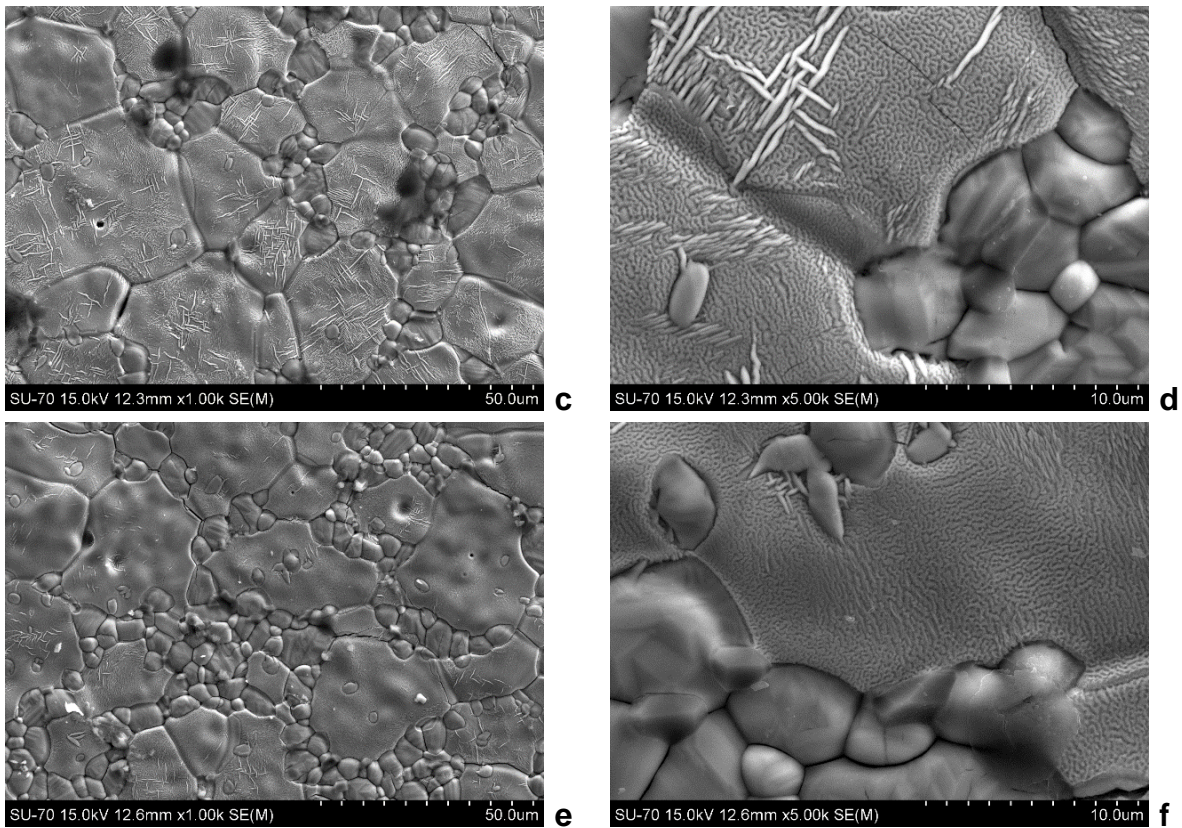


Figura III.7 (cont.): Microestruturas sob várias ampliações (1000 e 5000 x) das amostras 7 Mg-PSZ obtidas com diferentes velocidades de arrefecimento: c e d – 2 °C.min⁻¹; e e f – 4 °C.min⁻¹.

Nas figuras III.8-a a III.8-c apresentam-se os perfis de concentração do Zr e Mg ao longo de uma linha (verde) escolhida de forma a intersectar intencionalmente grãos de diferentes naturezas (grandes, pequenos, claros, escuros). Ao longo destas linhas pode observar-se a presença de picos relativamente elevados que evidenciam a presença de precipitados de Mg e ainda de flutuações de composição entre grãos grandes e pequenos.

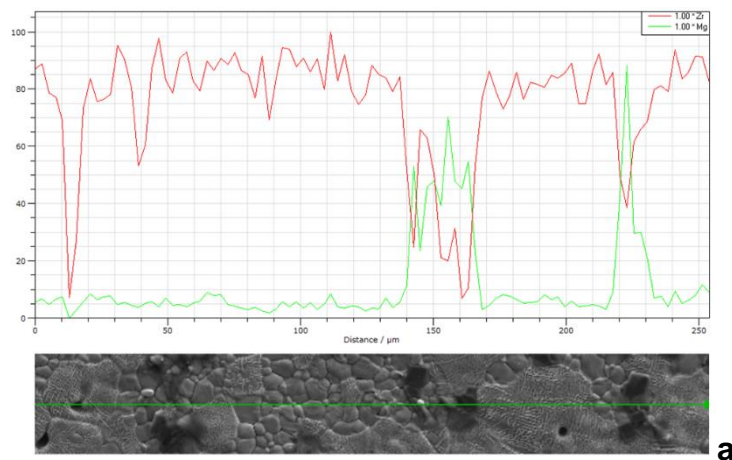


Figura III.8: Resultados das análises por EDS ao longo de uma linha em amostras de 7 Mg-PSZ obtidas com arrefecimento: (a) 1 °C.min⁻¹.



Figura III.8 (cont.): Resultados das análises por EDS ao longo de uma linha em amostras de 7 Mg-PSZ obtidas com arrefecimento: (b) 2 °C.min⁻¹; (c) 4 °C.min⁻¹.

A figura III.9 mostra os resultados das análises por EDS da amostra 7 Mg-PSZ obtida com arrefecimento a 1 °C.min⁻¹. Nesta figura podem observar-se claramente os precipitados ricos em Mg (a verde) numa matriz dominada por Zr. Pequenas manchas indicativas da presença de Hf (azul) têm a ver com a presença deste elemento em percentagens próximas de 1% em óxidos de zircónio. Em termos de tamanhos de grão da matriz rica em Zr, os grãos pequenos encontram-se normalmente localizados na periferia dos grãos grandes e sugerem tratar-se de fase monoclinica, situação normalmente referida na literatura e confirmada com análises localizadas cujos resultados se relatam em seguida.

A tabela III.4 mostra a quantificação dos elementos obtida por EDS nas amostras 7 Mg-PSZ obtidas com diferentes velocidades de arrefecimento. A análise foi feita incidindo sobre um conjunto de aglomerados de grãos pequenos ou sobre o centro de grãos grandes. Pode constatar-se que o teor de Mg é sempre menor para os grãos pequenos e aumenta para os grãos grandes. Esta realidade é consistente com o facto de os grãos pequenos serem de fase monoclinica e os grandes de fase cúbica.

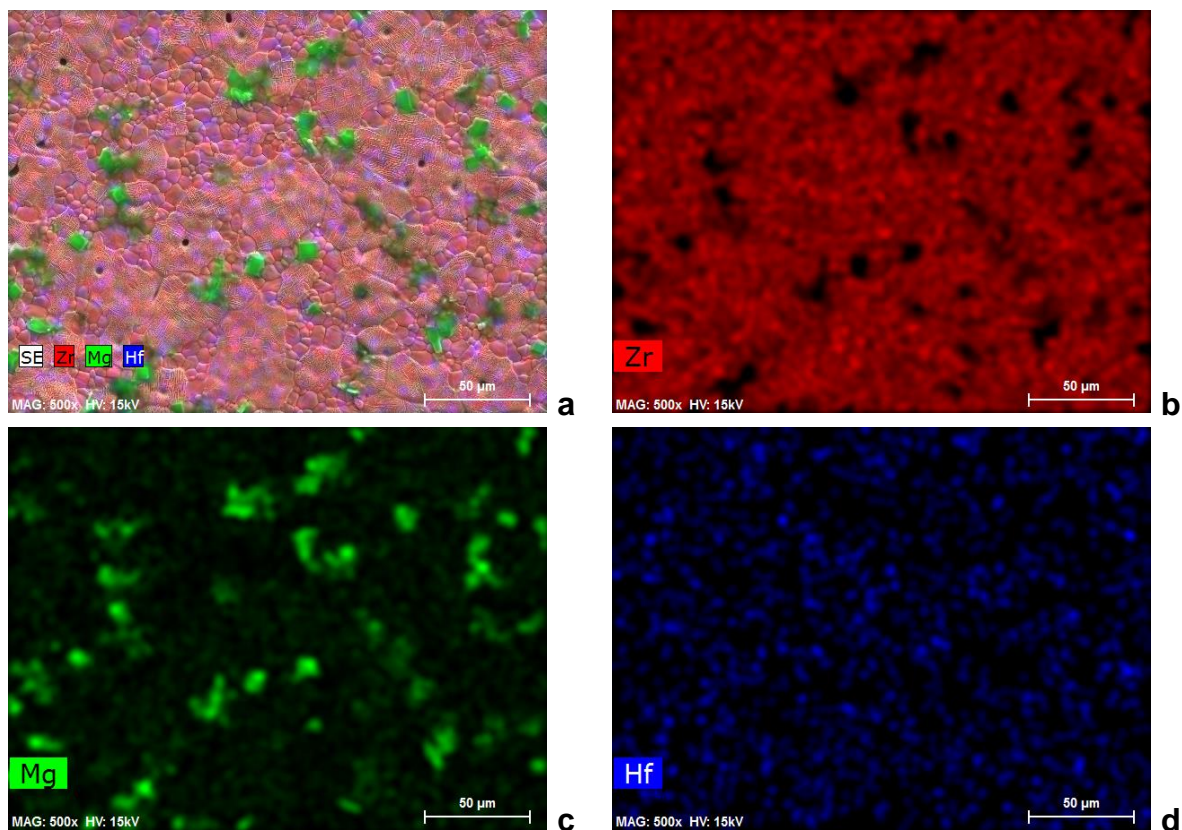


Figura III.9: Resultados das análises por EDS em amostras 7 Mg-PSZ obtidas a 1 °C.min⁻¹: (a) mapa global de distribuição de números atômicos; (b-d) mapas específicos de distribuição de Zr, Mg e Hf, respetivamente.

Tabela III.4: Resultados das análises feitas por EDS nas amostras 7 Mg-PSZ obtidas com diferentes velocidades de arrefecimento, incidindo sobre aglomerados de pequenos grãos ou sobre grãos de maiores dimensões.

Velocidade de arrefecimento (C.min ⁻¹)	Composição de grãos pequenos			Composição de grãos grandes		
	Zr (at%)	Mg (at%)	Hf (at%)	Zr (at%)	Mg (at%)	Hf (at%)
1	98,3	0,8	0,9	92,0	7,5	0,5
2	98,0	1,9	0,6	91,8	7,6	0,6
4	97,1	2,2	0,7	90,4	9,2	0,4

Na figura III.10, apresentam-se os resultados obtidos por microscopia envolvendo as várias composições (6; 6,5; 7; 7,5 e 8 Mg-PSZ) após arrefecimento a 2 °C.min⁻¹. As microestruturas (a-c-e-g) foram tiradas a uma ampliação de 1000x e as (b-d-f-h) a 5000x. De uma forma geral pode constatar-se que para a ampliação a 1000x a população de grãos mais pequenos diminui com o teor em Mg, o que leva a concluir que há diminuição de fase monoclinica. Relativamente à ampliação de 5000x, pode observar-se a existência de grãos grandes de fase cúbica com pequenas agulhas (possivelmente tetragonais ou monoclinicas) cuja densidade e tamanho parece aumentar com o teor em Mg.

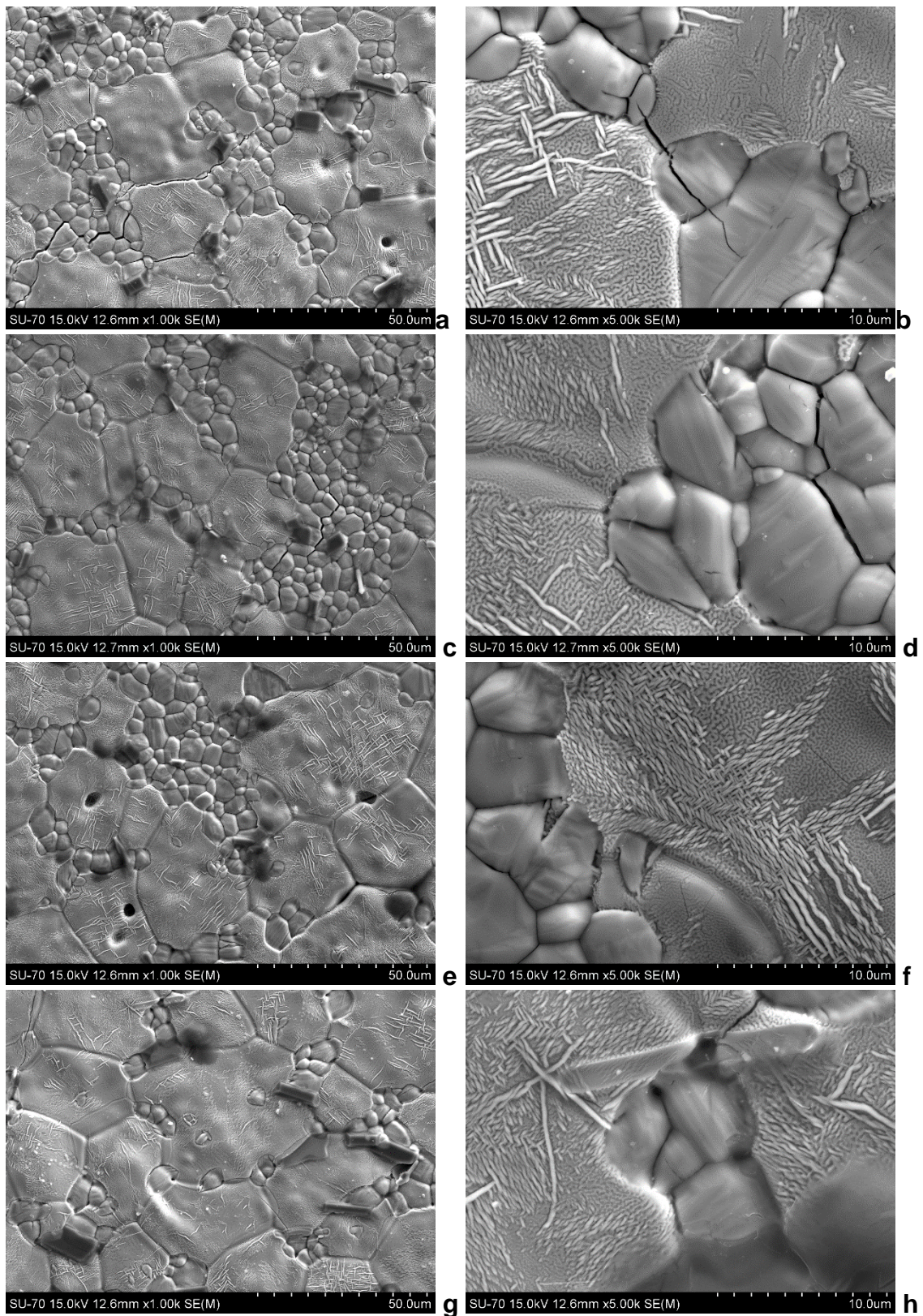


Figura III.10: Microestruturas sob várias ampliações (1000 e 5000x) das amostras de Mg-PSZ obtidas com arrefecimento de 2 °C.min⁻¹: (a e b) 6 Mg-PSZ; (c e d) 6,5 Mg-PSZ; (e e f) 7,5 Mg-PSZ; (g e h) 8 Mg-PSZ.

A figura III.11 apresenta os resultados das análises por EDS das amostras 6 (a-d) e 8 (e-h) Mg-PSZ obtidas com a velocidade de arrefecimento de 2 °C.min⁻¹. O aspeto mais saliente é o visível desaparecimento dos grãos de menor dimensão com o aumento do teor em Mg.

Na tabela III.5, estão apresentados os resultados quantitativos das análises feitas por EDS das amostras de Mg-PSZ obtidas com uma mesma velocidade de arrefecimento, incidindo sobre aglomerados de pequenos grãos ou sobre grãos de maiores dimensões. Como pode constatar-se, verifica-se novamente que a percentagem de Mg tende a ser substancialmente menor nos grãos de menores dimensões.

Tabela III.5: Resultados das análises feitas por EDS das amostras de Mg-PSZ obtidas com arrefecimento a 2 °C.min⁻¹, incidindo sobre aglomerados de pequenos grãos ou sobre grãos de maiores dimensões.

Composição	Composição de grãos pequenos			Composição de grãos grandes		
	Zr (at%)	Mg (at%)	Hf (at%)	Zr (at%)	Mg (at%)	Hf (at%)
6 Mg-PSZ	98,1	1,3	0,7	90,4	8,6	1,1
6,5 Mg-PSZ	97,7	1,4	0,9	90,2	9,4	0,5
7 Mg-PSZ	98,0	1,4	0,6	91,8	7,6	0,6
7,5 Mg-PSZ	97,7	1,6	0,7	90,9	8,2	0,8
8 Mg-PSZ	95,3	3,9	0,8	89,2	10,4	0,5

3.3. Dilatometria

Nas figuras III.12, 13 e 14 estão representados os resultados das análises dilatométricas com diferentes velocidades de arrefecimentos (1 °C.min⁻¹ - 6; 6,5 e 7 Mg-PSZ, 2 °C.min⁻¹ - 6; 6,5; 7; 7,5 e 8 Mg-PSZ, e 4 °C.min⁻¹ - 6; 6,5 e 7 Mg-PSZ). Em geral pode constatar-se que as amostras com as três velocidades de arrefecimentos apresentam comportamento semelhante desde os 300 °C aos 1100 °C, distinguindo-se, contudo, pela ligeira variação de comportamento perto dos 800 °C, visível para as amostras com arrefecimentos de 2 °C.min⁻¹ e 4 °C.min⁻¹. Este comportamento, que origina uma redução do coeficiente de dilatação médio nesta gama de temperaturas, deve-se à conversão das pequenas partículas (agulhas) de zircónia monoclinica dispersas na matriz cúbica em zircónia tetragonal, abaixo da esperada temperatura de transição de fases.

Um pouco acima dos 1100 °C verifica-se uma variação brusca acentuada nas amostras com arrefecimento de 1 °C.min⁻¹ como resultado da transformação dos grãos (pequenos) de zircónia monoclinica em tetragonal. Note-se que a amplitude desta transformação está condicionada pela velocidade de arrefecimento, sendo máxima para as amostras com menor velocidade de arrefecimento, onde é igualmente máxima a presença de fase monoclinica em grãos pequenos e mínima a presença das pequenas partículas dispersas na fase cúbica. A dilatação prossegue então de forma regular até aos 1500 °C, com uma ligeira mudança de declive perto da transição entre as fases tetragonal e cúbica (um pouco acima dos 1400 °C).

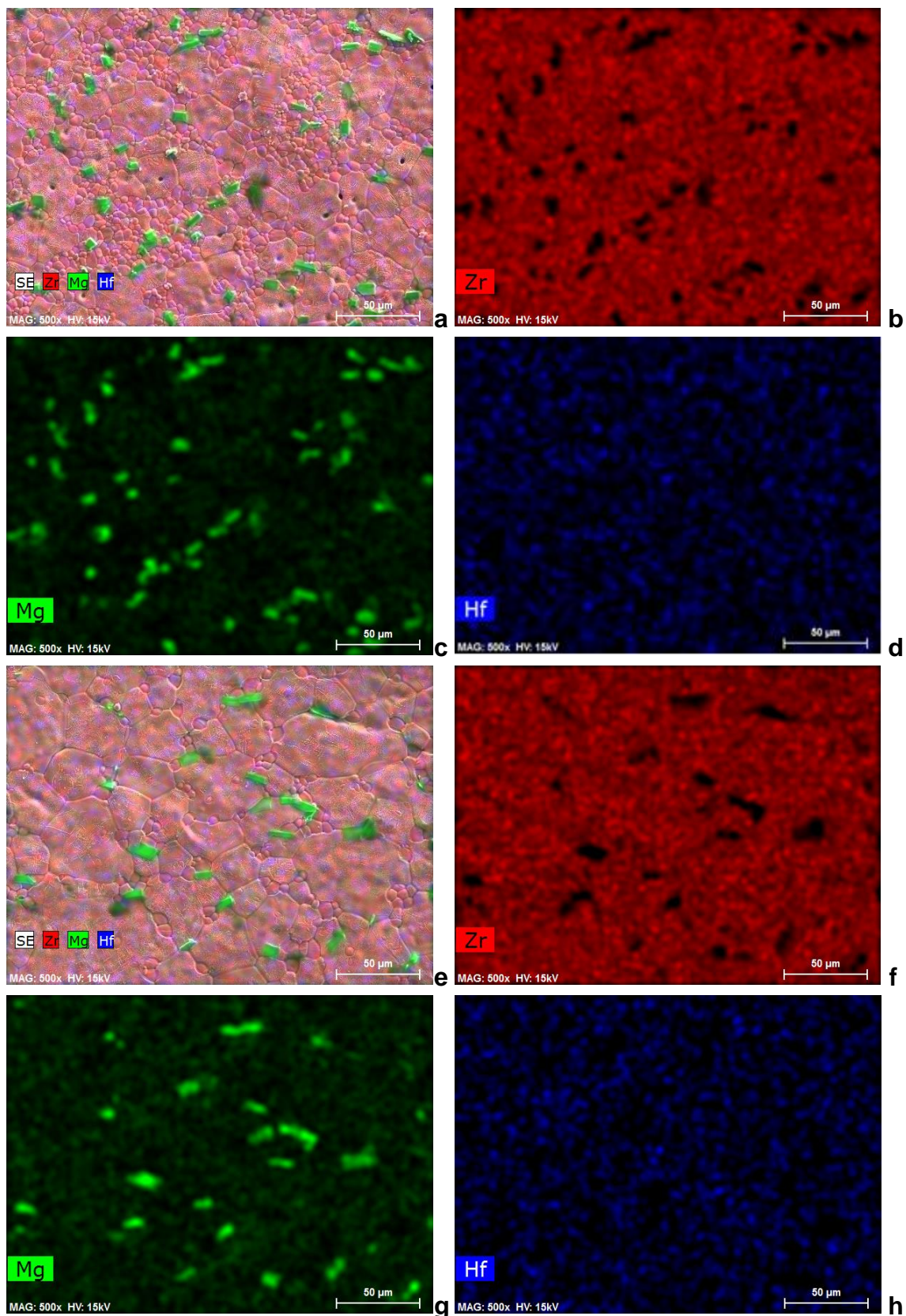


Figura III.11: Resultados das análises por EDS em amostras 6 Mg-PSZ (a-d) e 8 Mg-PSZ (e-h) obtidas a $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$: (a, e) – mapa global de distribuição de números atômicos; (restantes) mapas específicos de distribuição de Zr, Mg e Hf.

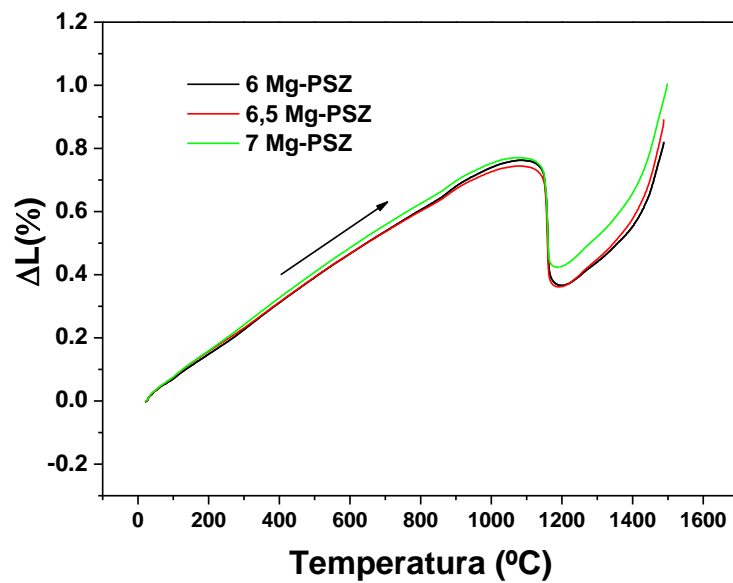


Figura III.12: Análise dilatométrica das amostras obtidas com velocidade de arrefecimento de 1 °C.min⁻¹.

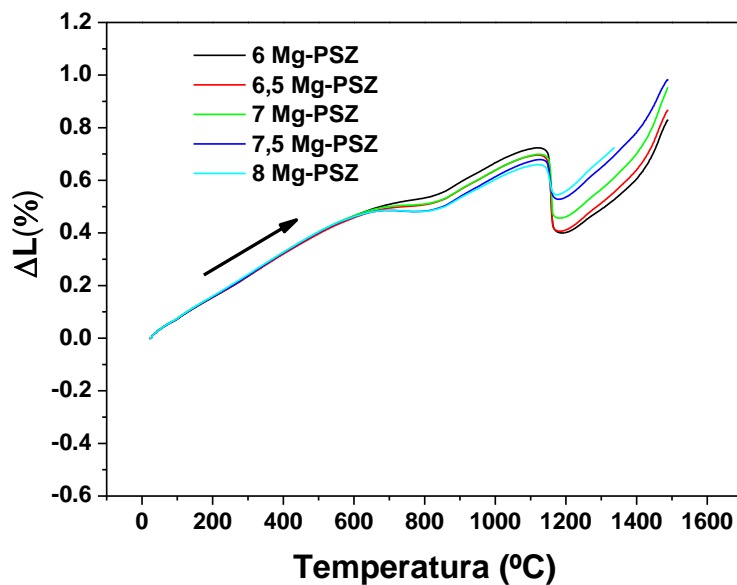


Figura III.13: Análise dilatométrica das amostras obtidas com velocidades de arrefecimento de 2 °C.min⁻¹.

Os resultados apresentados confirmam que as velocidades de arrefecimento podem influenciar substancialmente o comportamento térmico da Mg-PSZ e que as mudanças críticas de volume da Mg-PSZ são predominantemente causadas pela transformação de fases monoclinica↔tetragonal. A grande alteração de volume perto dos 1100 °C tem como consequência a diminuição da resistência ao choque térmico da Mg-PSZ. Fica assim clara a necessidade de otimizar o perfil de arrefecimento no sentido de garantir populações consideráveis de pequenas partículas de fase monoclinica dispersas na matriz cúbica, em detrimento de grãos isolados de fase monoclinica.

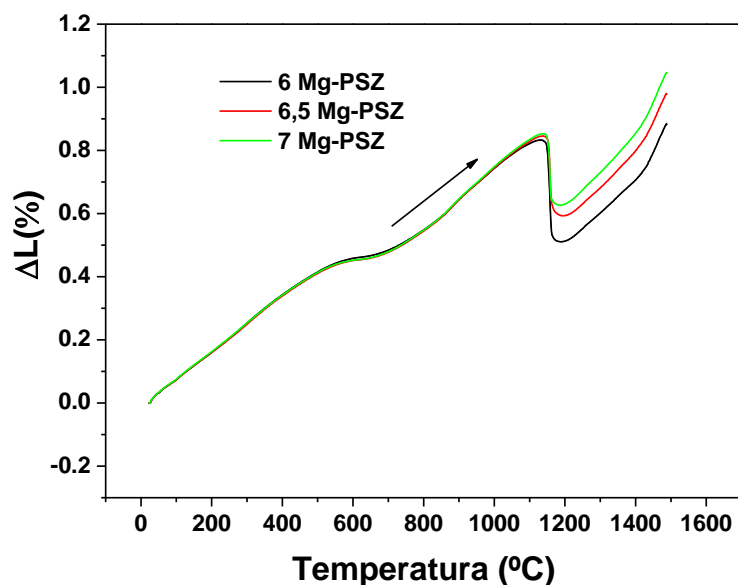


Figura III.14: Análise dilatométrica das amostras obtidas com velocidade de arrefecimento de $4^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$.

3.4. Dureza

Nas figuras III.15 e III.16 são apresentados os resultados obtidos nas medições de micro-dureza Vickers. Na lógica dos resultados já apresentados, as amostras com maior percentagem de fase cúbica e menor concentração de pequenas partículas de fase monoclinica (dispersas na matriz cúbica) deveriam possuir menor tenacidade e maior dureza.

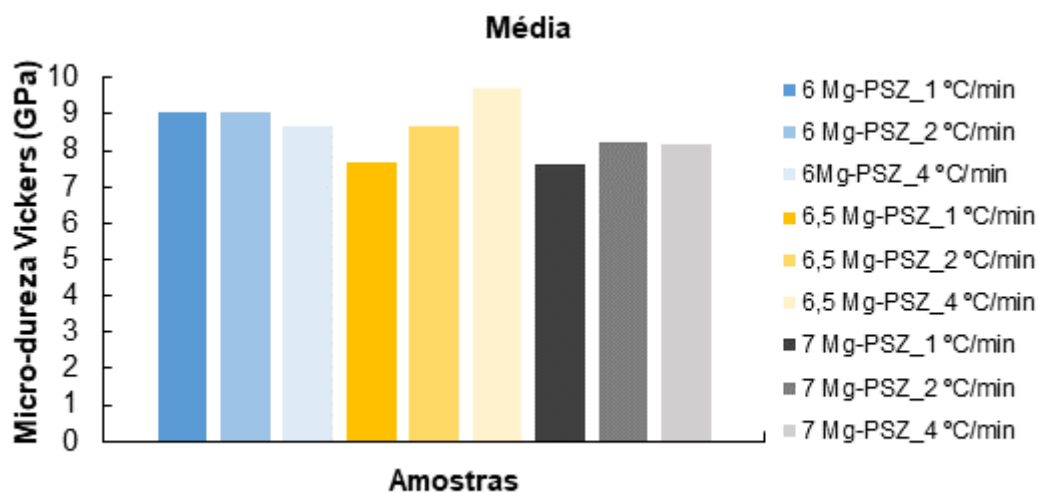


Figura III.15: Média das micro-durezas (HV) das amostras 6, 6,5 e 7 Mg-PSZ arrefecidas a $1^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, $2^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ e $4^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$.

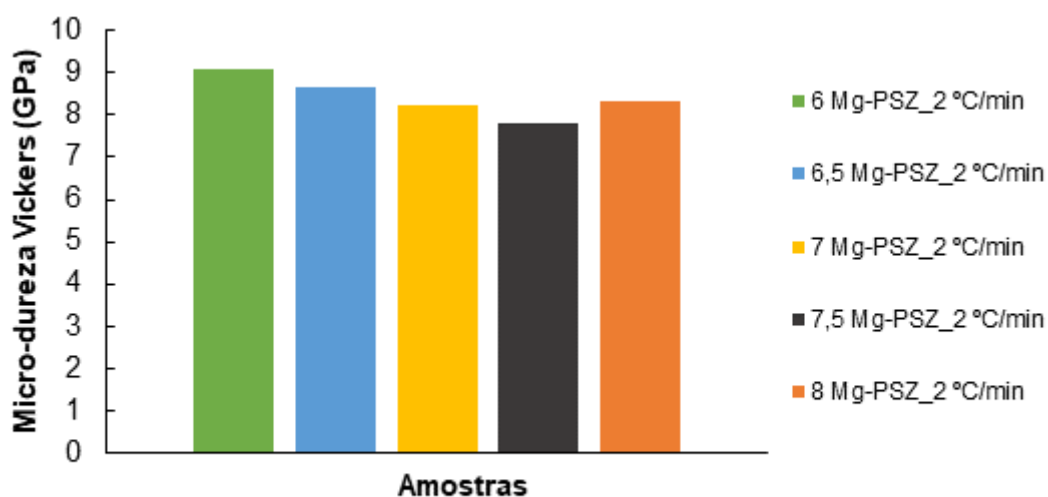


Figura III.16: Média das micro-durezas (HV) das amostras arrefecidas a 2 °C.min⁻¹.

As figuras III.15 e III.16 não são verdadeiramente conclusivas a este respeito. Além de estarmos na presença de variações globalmente pequenas de dureza, há aparentes inversões de tendência em relação ao esperado. No caso da 6 Mg-PSZ há uma aparente inversão de tendência em relação ao efeito da velocidade de arrefecimento. Para amostras arrefecidas a velocidade constante, a dureza não evolui monotonamente com o teor em dopante. As tabelas III.6 e III.7 apresentam em detalhe os valores quantitativos das durezas medidas bem como os desvios padrão calculados para os diferentes ensaios.

Tabela III.6: Valores médios das micro-durezas (HV) para amostras obtidas com diferentes velocidades de arrefecimento.

Amostras	Arrefecimentos	Média das durezas (GPa)	Desvio padrão (GPa)
6 Mg-PSZ	1 °C.min ⁻¹	9,1	1,3
	2 °C.min ⁻¹	9,1	0,8
	4 °C.min ⁻¹	8,7	0,7
6,5 Mg-PSZ	1 °C.min ⁻¹	7,7	1,3
	2 °C.min ⁻¹	8,7	0,7
	4 °C.min ⁻¹	9,7	1,5
7 Mg-PSZ	1 °C.min ⁻¹	7,6	0,7
	2 °C.min ⁻¹	8,2	0,5
	4 °C.min ⁻¹	8,2	0,8

Tabela III.7: Valores médios das micro-durezas (HV) para amostras obtidas com a mesma velocidade de arrefecimento ($2\text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$).

Arrefecimento	Amostras	Média das durezas (GPa)	Desvio Padrão (GPa)
$2\text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$	6 Mg-PSZ	9,1	0,8
	6,5 Mg-PSZ	8,7	0,7
	7 Mg-PSZ	8,2	0,5
	7,5 Mg-PSZ	7,8	0,9
	8 Mg-PSZ	8,3	0,5

3.5. Caracterização elétrica por espectroscopia de impedância (EI)

A figura III.17 mostra os espectros de impedância em ar da 6,5 Mg-PSZ a diferentes temperaturas ($525\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $800\text{ }^{\circ}\text{C}$) e com diferentes velocidades de arrefecimento. A baixas temperaturas (figura III.17a) é possível observar a existência de arcos com acentuada depressão sugerindo a existência de um mínimo de dois contributos nas gamas de frequências mais elevadas. Para a amostra sujeita a menor velocidade de arrefecimento é clara a presença de dois arcos. Recorde-se que a coexistência de fases e a complexidade das microestruturas não permite uma identificação simples destes arcos com um comportamento de grão ou de fronteira de grão, embora seja sempre de assumir que o comportamento de mais alta frequência esteja relacionado com transporte no interior de grãos (possivelmente da fase cúbica, mais condutora) enquanto o comportamento de mais baixa frequência estará influenciado pelas fronteiras de grão da fase mais condutora mas também pela presença de fases isolantes dispersas como a monoclinica. A cauda de baixa frequência, normalmente relacionada com o processo do eletrodo, não é visível nos espectros de baixa temperatura.

A ordem de grandeza relativa das impedâncias das amostras a baixa temperatura indica que o aumento da velocidade de arrefecimento permite congelar a fase de maior simetria e condutividade (cúbica) aumentando desta forma a condutividade global destes materiais. A fase monoclinica, isolante em comparação com as fases cúbica e tetragonal, promove um aumento no bloqueio do transporte de iões de oxigénio, aumentando a resistividade elétrica. Ainda que de forma qualitativa, as amplitudes dos espectros agora analisados mostram que a simples manipulação da velocidade de arrefecimento permite obter valores de condutividade diferindo por um fator de 2, situação manifestamente invulgar no campo dos eletrólitos sólidos cerâmicos.

A altas temperaturas (figura III.17b) é possível observar já uma ligeira cauda de baixa frequência correspondendo ao chamado arco de eletrodo, ao mesmo tempo que se perder qualquer resolução entre arcos relativos ao comportamento da Mg-PSZ. Trata-se de uma situação normal em termos de espectroscopia de impedância, razão pela qual é somente possível extrair valores de resistência total para o material em estudo. Confirma-se novamente uma condutividade superior para a amostra sujeita a maior velocidade de arrefecimento.

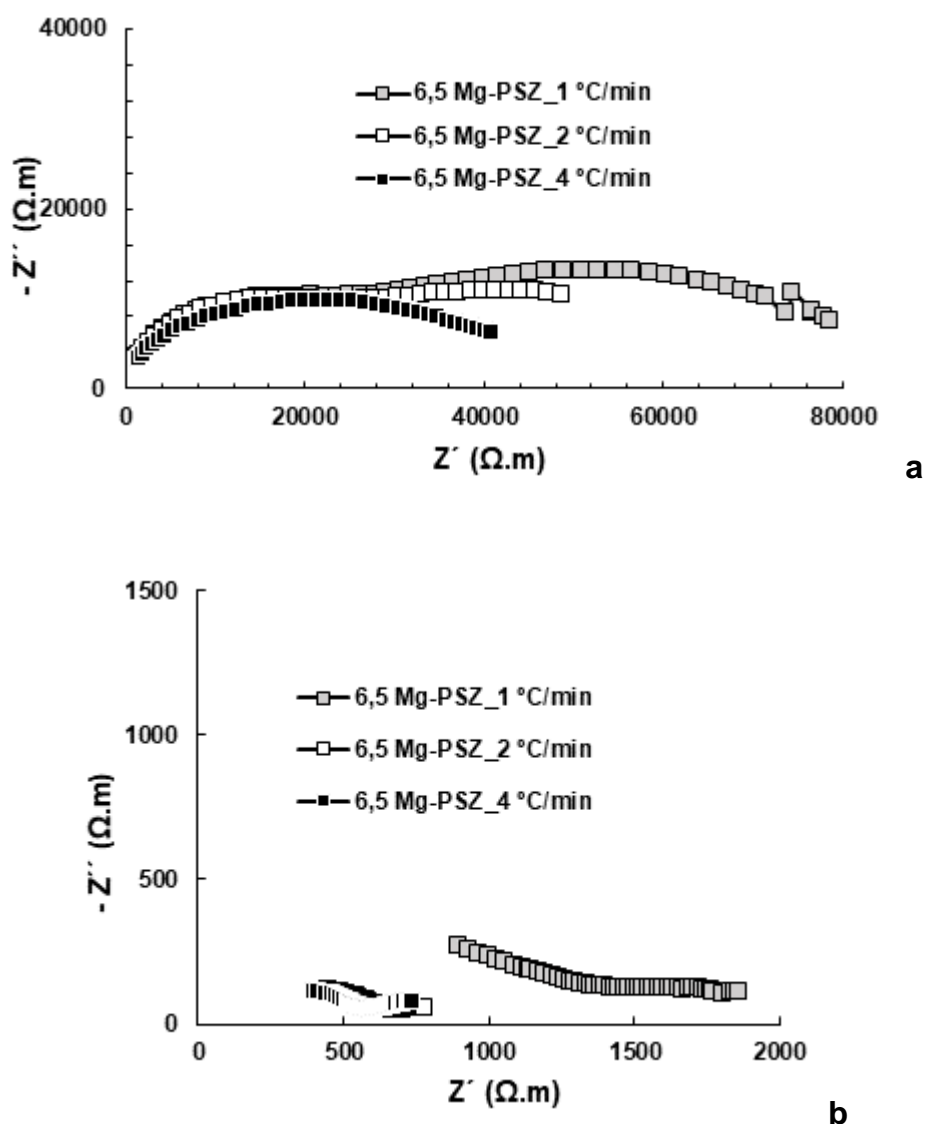


Figura III.17: Espetros de impedância em ar (corrigidos para as dimensões das amostras) obtidos para a 6,5 Mg-PSZ com diferentes velocidades de arrefecimento: (a) 525 °C; (b) 800 °C.

Nas figuras III.18 e III.19, são apresentados os espetros de impedância para diferentes amostras com velocidades de arrefecimento de 4 e 2 °C.min⁻¹, respetivamente. Nos espetros da figura III.18a, referentes à temperatura de 525 °C, podem observar-se arcos fortemente abatidos, que normalmente incluirão uma mistura de contributos associados ao grão e fronteira de grão da fase mais condutora, novamente condicionados pela presença de segundas fases, uma delas isolante. Em termos de condutividade global, o papel da microestrutura parece prevalecer sobre o papel da concentração de dopante. Uma cauda pouco ou nada visível revela a inexistência de informação sobre o processo de eletrodo. Com diminuição da velocidade de arrefecimento (figura III.19a), os espetros parecem evoluir para dois arcos ainda abatidos, mas já bem definidos, aumentando a resistência total das amostras. Esta situação foi já comentada na análise da figura III.17a, revelando que a tendência observada persiste para as restantes composições.

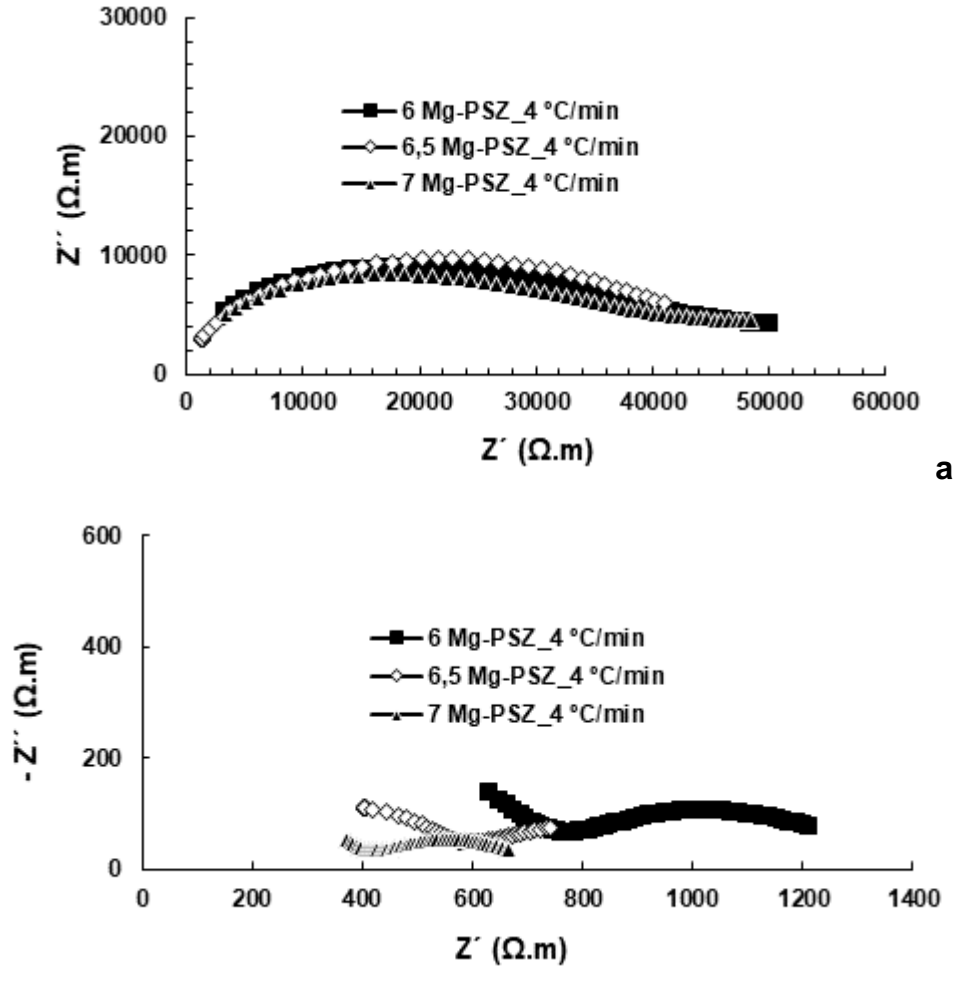


Figura III.18: Espectros de impedância em ar (corrigidos para as dimensões das amostras) obtidos para diferentes amostras com a mesma velocidade de arrefecimento: (a) a 525 °C; (b) a 800 °C.

A análise dos espectros obtidos a temperatura mais elevada também não introduz novidade especial em relação ao antes discutido. As amostras que apresentam maior teor em fase cúbica possuem também maior condutividade em relação às outras (figuras III.18b e III.19b). Neste caso é possível confirmar o papel do dopante na concentração de fase cúbica e condutividade global das amostras.

De uma forma geral pode concluir-se que é notável a variação da condutividade destes materiais quando manipulamos tanto o fator composição quanto o fator velocidade de arrefecimento. Todavia os espectros de impedância analisados são complexos, não permitindo uma avaliação mais detalhada das relações entre composição de fases, distribuição de fases (em termos microestruturais) e comportamento elétrico, situação que exigiria um trabalho mais fino de quantificação da realidade microestrutural.

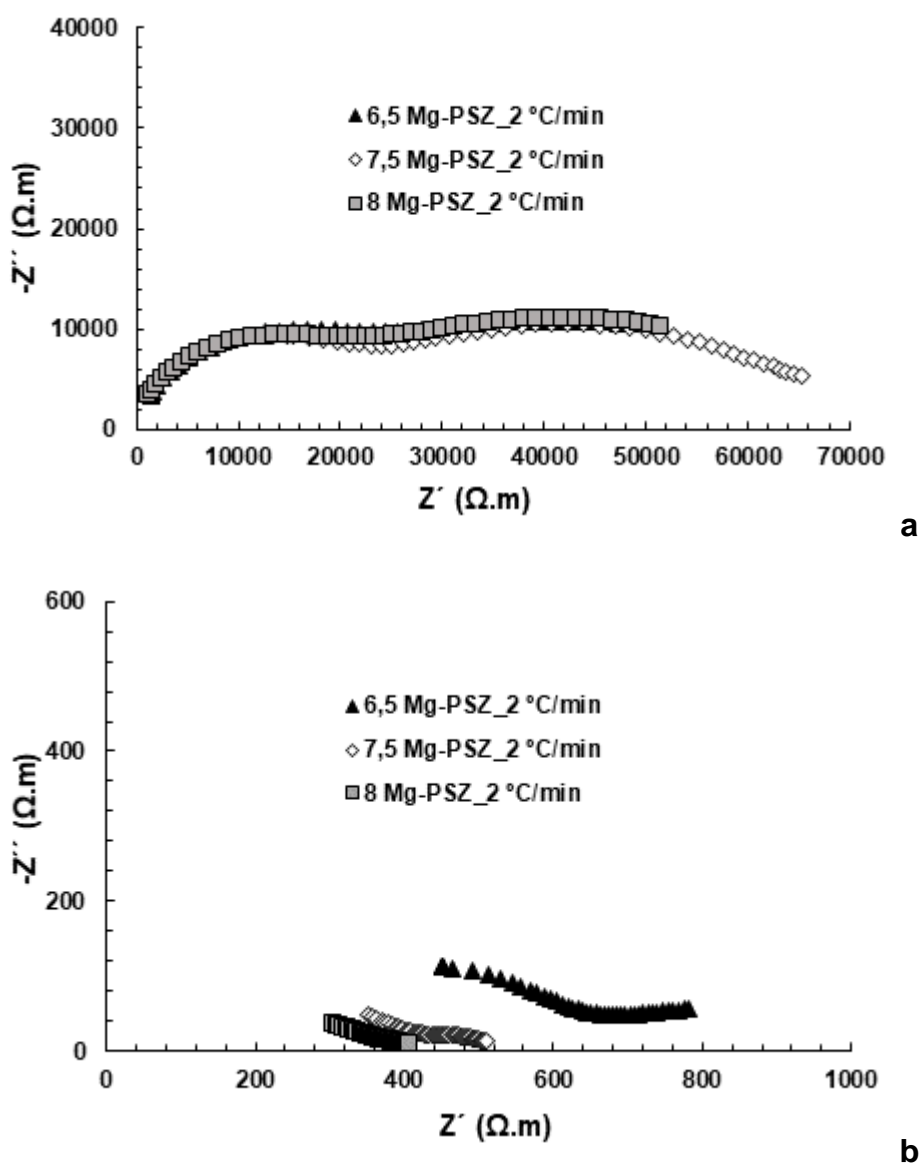


Figura III.19: Espectros de impedância em ar (corrigidos para as dimensões das amostras) obtidos para diferentes amostras com a mesma velocidade de arrefecimento: (a) a 525 °C; (b) a 800 °C.

Para completar a análise do comportamento elétrico foram analisadas as dependências tipo Arrhenius da condutividade (σ) em relação à temperatura ($\ln \sigma T = \sigma_0 \cdot \exp(-E_a/RT)$), para obter a energia de ativação (E_a) envolvida no processo de condução e comparar o comportamento de todas as amostras numa gama vasta de temperaturas. Os valores de condutividade total foram obtidos a partir dos espectros de impedância em ar, na gama de temperaturas de 500 a 800 °C. A representação gráfica escolhida ($\log \sigma$ versus $1/T$) teve por objetivo facilitar uma leitura direta das ordens de grandeza das condutividades envolvidas, o que se perde quando se usa o \ln em vez do \log .

Na figura III.20 apresentam-se os resultados obtidos para a amostra 6,5 Mg-PSZ com diferentes velocidades de arrefecimentos (1, 2 e 4 °C.min⁻¹). Pode observar-se que a alta temperatura as amostras com maior velocidade de arrefecimento apresentam

maiores condutividades elétricas totais. Parece ainda não haver diferenças significativas de comportamento entre as amostras arrefecidas a 2 e 4 °C.min⁻¹.

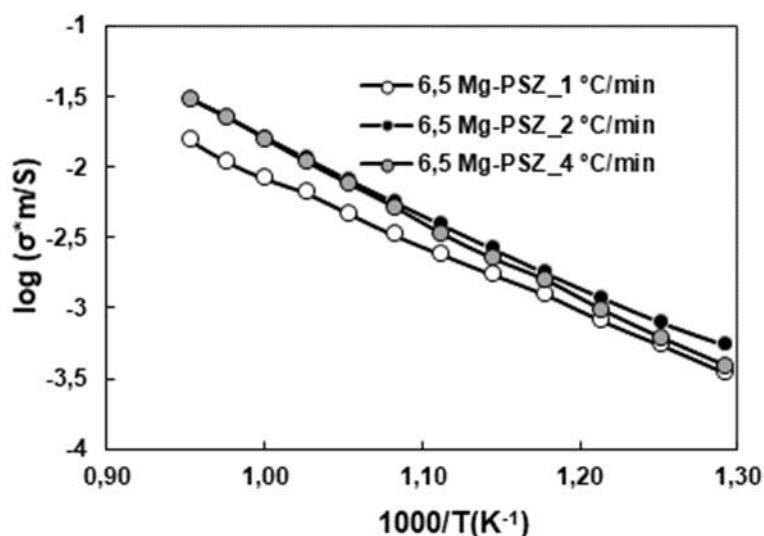


Figura III.20: Representação tipo Arrhenius da condutividade total de amostras com o mesmo teor de magnésio, mas diferentes velocidades de arrefecimento.

Nas figuras III.21 e III.22 estão apresentados os resultados das diferentes amostras sujeitas a arrefecimento de 4 e 2 °C.min⁻¹, respetivamente. Estas figuras mostram que a condutividade aumenta de uma forma geral com aumento da quantidade de dopante. Isto é justificado pelo facto de o aumento do teor de dopante proporcionar maior concentração de fase cúbica e de defeitos transportadores de carga. É também sensível que o efeito da concentração de dopante é mais visível a alta do que a baixa temperatura, o que se prende com a dificuldade encontrada na análise de alguns espectros de baixa temperatura.

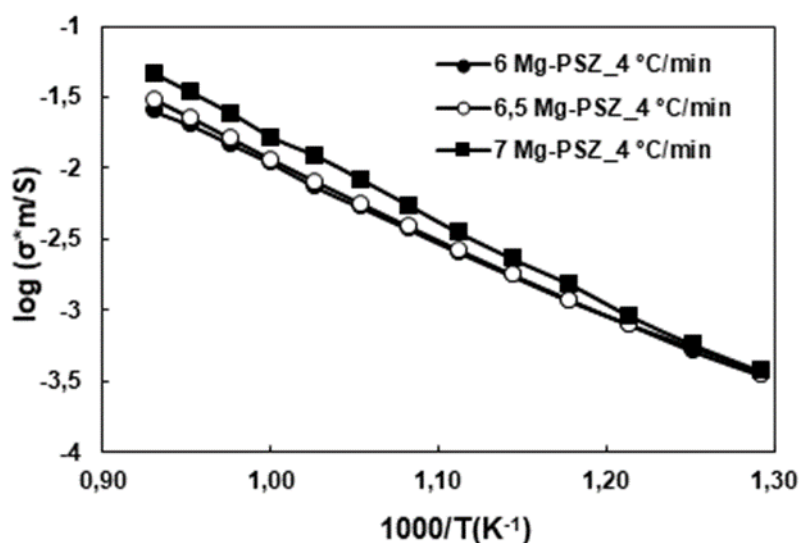


Figura III.21: Representação tipo Arrhenius da condutividade total de amostras com diferentes teores de magnésio e uma mesma velocidade de arrefecimento.

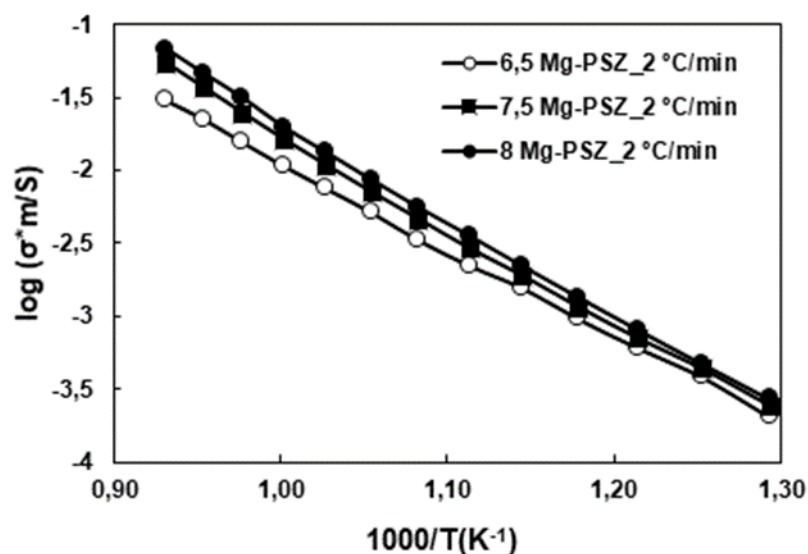


Figura III.22: Representação tipo Arrhenius da condutividade total de amostras com diferentes teores de magnésio e uma mesma velocidade de arrefecimento.

Na tabela III.8 apresenta-se um conjunto de valores obtidos para as energias de ativação da condutividade elétrica das amostras estudadas. Tratando-se de valores envolvendo o contributo das diferentes fases presentes, parece poder concluir-se ser mais elevada a energia de ativação associada à fase cúbica, resultado decorrente dos valores encontrados para as amostras com maior teor de dopante. Esta realidade pode explicar a superior condutividade destas amostras nas gamas de temperaturas mais altas.

Tabela III.8: Composições molares, perfis de arrefecimento e parâmetros de regressão obtidos a partir dos gráficos tipo-Arrhenius da condutividade.

Amostras	Arrefecimento	Ea (Kj.mol ⁻¹)	σ ₀ (S.m ⁻¹)
6,5 Mg-PSZ	1 °C.min ⁻¹	105	2,0×10 ⁶
6,5 Mg-PSZ	2 °C.min ⁻¹	121	2,4×10 ⁷
6,5 Mg-PSZ	4 °C.min ⁻¹	111	7,3×10 ⁶
6,5 Mg-PSZ		121	2,4×10 ⁷
7,5 Mg-PSZ	2 °C.min ⁻¹	131	1,2×10 ⁸
8 Mg-PSZ		134	2,2×10 ⁸
6 Mg-PSZ		108	4, 8×10 ⁶
6,5 Mg-PSZ	4 °C.min ⁻¹	111	7,3×10 ⁶
7 Mg-PSZ		120	3,3×10 ⁷

IV. Conclusões

O presente trabalho permitiu tirar um conjunto de conclusões importantes sobre as relações entre a composição, processamento e comportamento de diferentes materiais do sistema zircónia-magnésia. De entre estas podemos salientar:

- o ajuste do teor de Mg e dos ciclos de arrefecimento contribui para uma alteração profunda na composição de fases, mas também da sua distribuição em termos microestruturais, sendo realmente chave em termos do comportamento térmico deste material;
- é claramente possível melhorar a condutividade elétrica destes materiais pela manipulação (aumentando) da velocidade de arrefecimento e concentração de dopante, sem que se possa considerar que algum destes efeitos prevaleça claramente em relação ao outro;
- a existência de grandes concentrações de grãos de fase monoclinica origina materiais exibindo grandes variações dimensionais num curto intervalo de temperaturas, menos resistentes ao choque térmico;
- a precipitação controlada de partículas finas de fase tetragonal no seio da matriz cúbica e posterior conversão em fase monoclinica é crucial no desenvolvimento de materiais com excelente resistência ao choque térmico.

O trabalho realizado possui também diferentes limitações que deixam em aberto a possibilidade de as mesmas serem resolvidas em trabalho futuro. Destacam-se:

- as análises microestruturais deverão evoluir no sentido de uma quantificação (que percentagens de fases, que dimensões de partícula e que localização) para que se possam estabelecer as desejáveis relações quantitativas com o comportamento térmico e elétrico;
- as medições de dureza justificam uma repetição dos ensaios realizados no sentido de confirmar ou rever o tipo de tendências observadas, permitindo deste modo extrair conclusões que neste momento parecem insustentáveis;
- a realização de ensaios de choque térmico e de comportamento eletroquímico em condições semelhantes às verificadas nos sensores industriais é indispensável para que as conclusões do trabalho realizado possam ser plenamente confirmadas.

V. Referências bibliográficas

- [1] Grzebielucka, E. C., Chinelatto, A. S. A., Tebcherani, S. M., & Chinelatto, A. L. Synthesis and sintering of Y_2O_3 -doped ZrO_2 powders using two Pechini-type gel routes. *Cer. Inter.*, 36 (5), 1737–1742 (2010).
- [2] Rezaei, M., Alavi, S. M., Sahebdehfar, S., & Yan, Z.-F. Tetragonal nanocrystalline zirconia powder with high surface area and mesoporous structure. *Powd. Tech.*, 168 (2), 59–63 (2006).
- [3] Évora, M. F., Sensores de oxigénio para uso industrial, Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro (2015).
- [4] Meneses, R. A. M., Microestrutura e propriedades elétricas da zircónia dopada com óxidos mistos de terras raras para aplicação como eletrólito sólido em sensores de oxigénio, Tese de Mestrado, Universidade de Brasília (2013).
- [5] Shackelford, J. F., *Ceramic and Glass Materials Structure, Properties and Processing*, Springer, 2008.
- [6] Powlowski, A., Bucko M. M., Pedzich, Z., Microstutura evolution and electrical zirconia properties of yttria and magnesia stabilized zirconia, *Mat. Res. Bull.*, 37, 3, 425-438 (2002).
- [7] Dunst, K., Jasinski G., Jasinski P.; Potentiometric oxygen sensor with solid state reference electrode. *Metrol. Meas. Syst.*, XXI, 2, 205–216 (2014).
- [8] Fonseca, F. C., Relação Microestrutura-Propriedades Elétricas e Compósitos Cerâmicos à Base de Zircónia, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo (2001).
- [9] Lowinsohn, D., Bertotti M., Sensores eletroquímicos: considerações sobre mecanismos de funcionamento e aplicações no monitoramento de espécies químicas em ambientes microscópicos, *Quim. Nov.*, 29, 6, 1318-1325 (2006).
- [10] Caproni, É. Eletrólitos Sólidos Cerâmicos à Base de óxido de Zircônio para a detecção de Oxigênio, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo (2007).
- [11] <http://lite.ardeetechnologies.info/products/actose.php>, consultado a 10/02/2017.
- [12] Van Wijngaarden, M.J.U.T., Dippenaar R.J., and Van Den Heever P.M., An evaluation of the electrochemical oxygen probes used in steelmaking, *J. S. Af. Inst. Min. Metal.*, 87, 9., 269-278 (1987).
- [13] Liu Q., An Sh., Qiu W., Study on thermal expansion and thermal shock resistance of MgO-PSZ, *Solid State Ionics* 12161–65 (1999).
- [14] Muccillo, R., Muccillo E.N.S., Saito, N.H., Thermal shock behavior of ZrO_2 : MgO solid electrolytes. *Mat. Let.* 34 128–132 (1998).
- [15] Callister, W and Rethwisch, D. “Materials Science and Engineering: an Introduction,” 7th ed., New York: John Wiley& Sons, Inc., 2007.

- [16] Meynen, V., Cool, P., Vansant, E. F.. Verified syntheses of mesoporous materials. *Micr. and Mesop. Mat*, 125 (3), 170-223. (2009)
- [17] Barsoukov, E., Macdonald, J. – Impedance spectroscopy - theory, experiment and applications, 2nd edition, John Wiley & Sons, Inc. (2005).
- [18] Rondão, A. – Papel de diferentes iões no transporte de carga em eletrólitos compósitos, Dissertação de Mestrado, Tese de Mestrado, Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica, Universidade de Aveiro (2011).

VI. Anexo

São aqui registados diversos resultados das análises efetuadas ao longo do trabalho realizado, que foram removidos do corpo principal da tese por não apresentarem aspetos inovadores em relação à discussão de resultados antes realizada. Com este registo ficam disponíveis para eventual consideração futura.

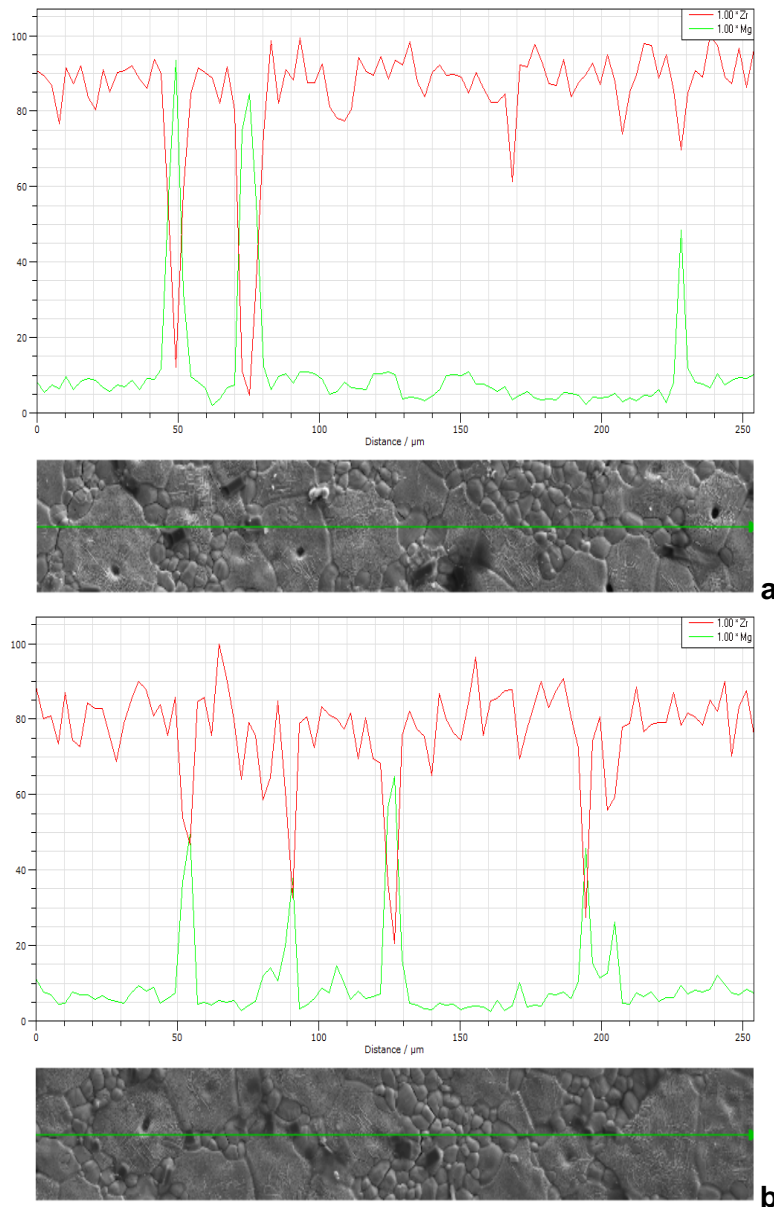
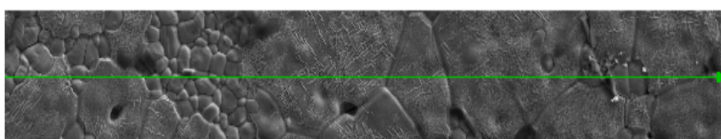
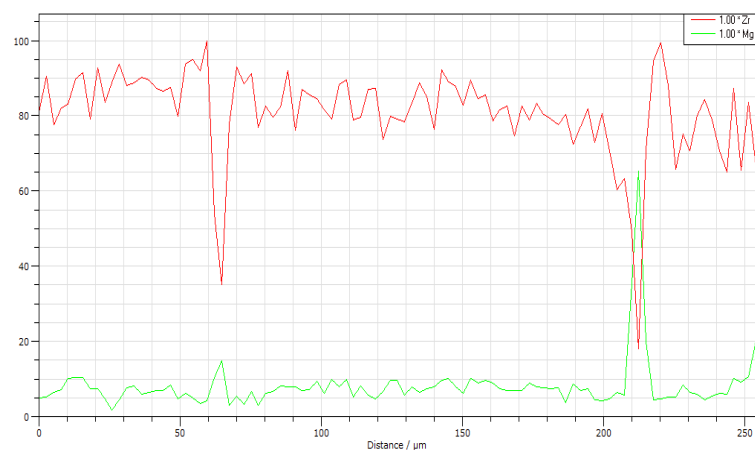
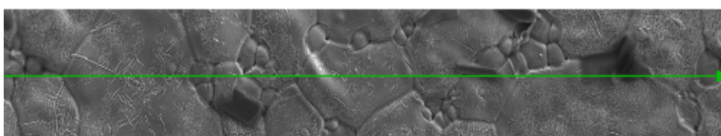
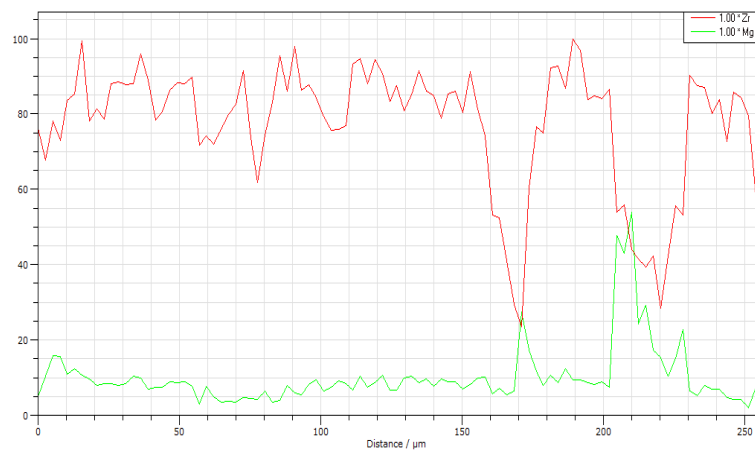


Figura A.1: Resultados das análises por EDS ao longo de uma linha em amostras (a) 6; (b) 6,5 Mg-PSZ obtidas com arrefecimento de 2 °C.min⁻¹.



c



d

Figura A.1 (cont.): Resultados das análises por EDS ao longo de uma linha em amostras (c) 7,5 e (d) 8 Mg-PSZ obtidas com arrefecimento de $2^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$.

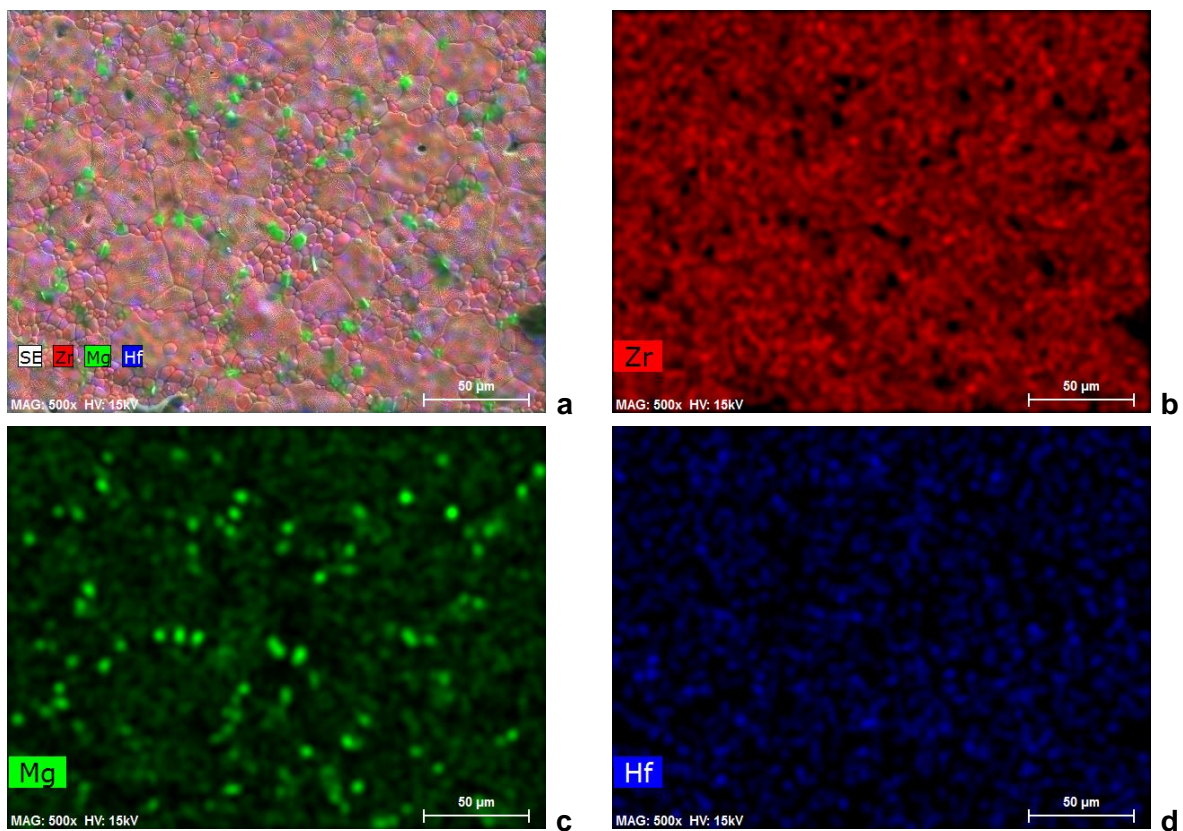


Figura A.2: Resultados das análises por EDS em amostras 6,5 Mg-PSZ obtidas a $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$: (a) mapa global de distribuição de números atômicos; (b-d) mapas específicos de distribuição de Zr, Mg e Hf, respetivamente.

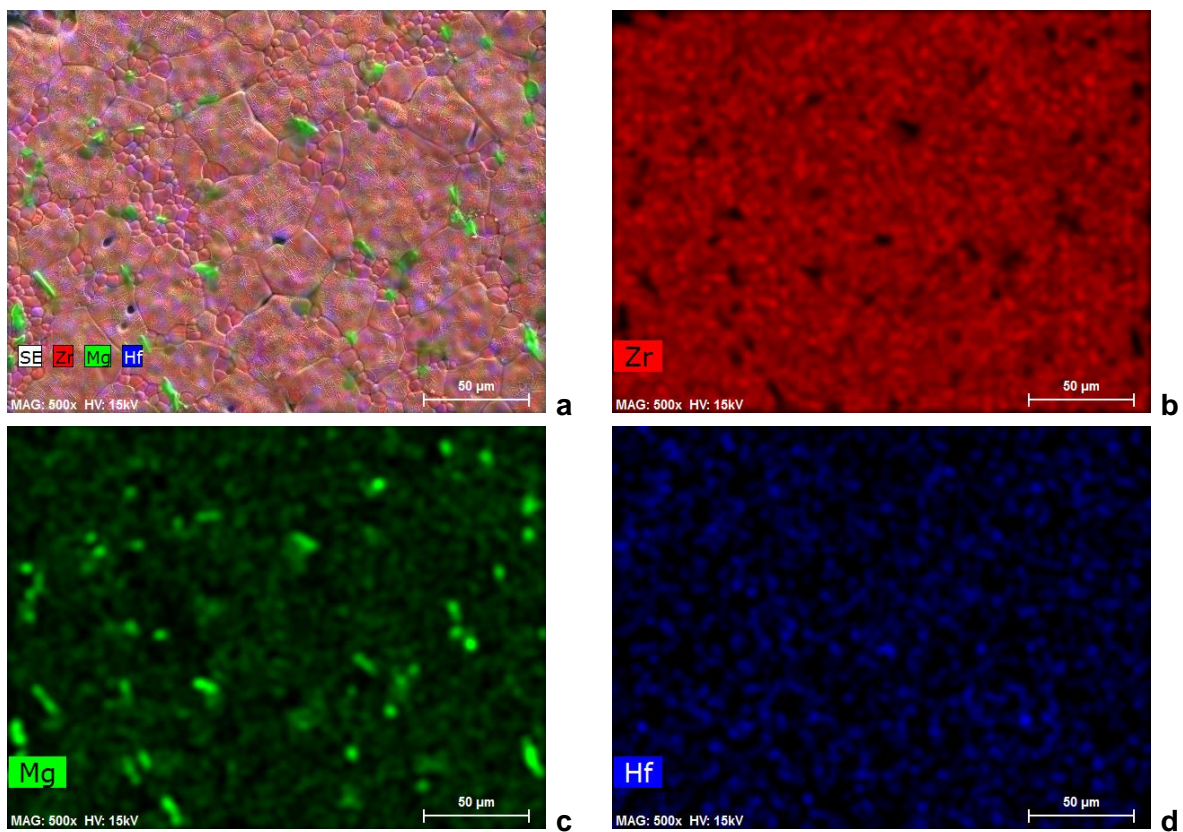


Figura A.3: Resultados das análises por EDS em amostras 7,5 Mg-PSZ obtidas a $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$: (a) mapa global de distribuição de números atômicos; (b-d) mapas específicos de distribuição de Zr, Mg e Hf, respectivamente.

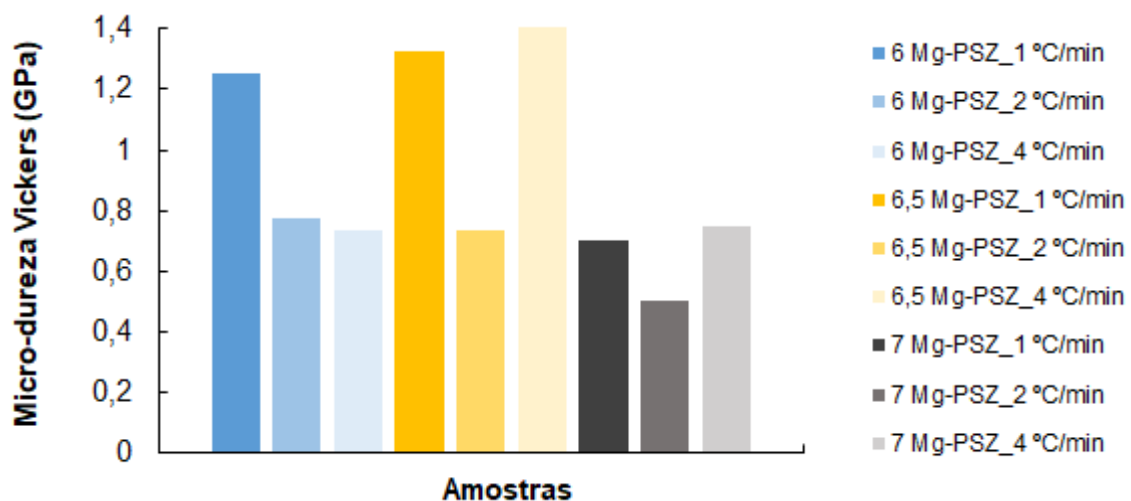


Figura A.4: Desvio padrão da micro-dureza (HV) das amostras 6, 6,5 e 7 Mg-PSZ arrefecidas a $1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e $4\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

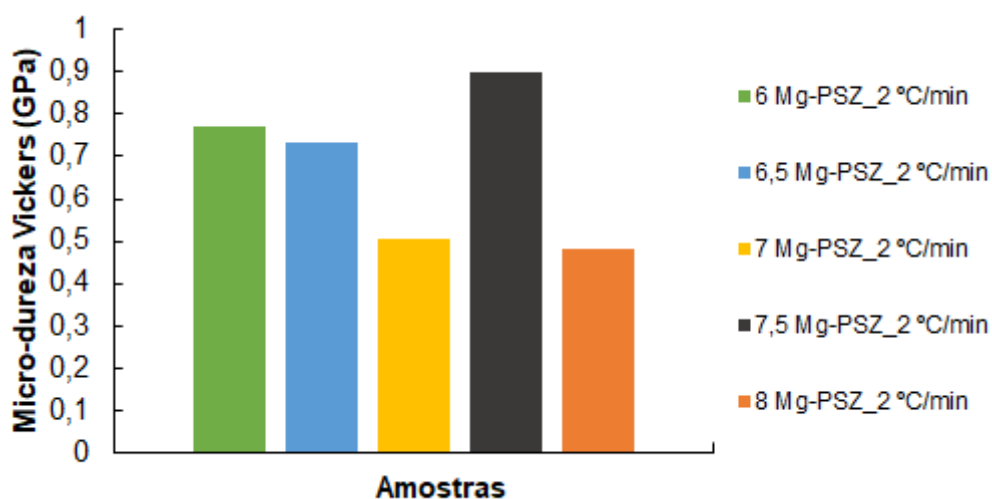


Figura A.5: Desvio padrão da micro-dureza (HV) das amostras arrefecidas a $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.